

# **Einsatz von Ultraschall in der Polymersynthese**

**Dissertation**

Zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Martina Bartsch**

aus Seesen

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

31.03.2005

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Prof. Schmidt am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von Februar 2001 bis Dezember 2004 angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission:

Herr Prof. Dr. Mayer

Hauptberichterstatter:

Frau Prof. Dr. Schmidt

Berichterstatter:

Herr Prof. Dr. Garming

## **Danksagung**

Frau Prof. Dr. G. Schmidt danke ich besonders für die interessante Themenstellung, für die wissenschaftliche Betreuung und für die Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. A. Garming danke ich für die Übernahme des Korreferats und das Interesse an meiner Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Martina Heinz für die GPC-Messungen, bei Frau Ulrike Koecher für die DSC-Messungen, bei Frau Barbara Holly für einen Teil der rheometrischen Messungen sowie bei Herrn Werner Bischof für die elementaranalytischen Messungen. Bei Herrn Werner Mootz bedanke ich mich für die schnelle Hilfe bei technischen Problemen. Herrn Dr. M. Drache danke ich für die Durchführung der Berechnungen.

Bei allen ehemaligen und jetzigen Kollegen möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit bedanken. Insbesondere bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Chem. Magdaly Böhme, Frau Dipl.-Chem. Silke Flakus und Frau Dipl.-Chem. Wibke Dempwolf für die hilfreichen Diskussionen und ihr freundschaftliches Interesse.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden für ihren Rückhalt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>IV</b>
<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>3</b>
2.1	ANWENDUNGEN VON ULTRASCHALL .....	3
2.2	POLYMERABBAU DURCH ULTRASCHALL .....	6
2.3	ULTRASCHALL INDUZIERTER POLYMERISATION.....	8
2.4	RADIKALISCHE POLYMERISATION UND COPOLYMERISATION .....	10
2.5	N-OXYL-KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION .....	14
2.5.1	<i>Kontrollierte radikalische Polymerisation von Methacrylaten.....</i>	<i>20</i>
2.5.2	<i>Blockcopolymersynthese.....</i>	<i>22</i>
2.6	COPOLYMERISATION VON DONATOREN UND ACCEPTOREN .....	23
2.7	POLYMERISATION IN EMULSION .....	27
2.7.1	<i>Konventionelle Emulsionspolymerisation .....</i>	<i>27</i>
2.7.2	<i>Emulsionspolymerisation mit Ultraschall.....</i>	<i>30</i>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>33</b>
3.1	VERWENDETE SUBSTANZEN .....	33
3.2	BESTIMMUNG DER EINGETRAGENEN ULTRASCHALL-LEISTUNG .....	34
3.3	DURCHFÜHRUNG DER ABBAUVERSUCHE.....	36
3.4	DURCHFÜHRUNG DER POLYMERISATIONEN .....	36
3.4.1	<i>Makroinitiator-Polymerisationen.....</i>	<i>36</i>
3.4.2	<i>Donor-Acceptor-Copolymerisationen.....</i>	<i>36</i>
3.4.3	<i>Emulsionspolymerisationen.....</i>	<i>37</i>
3.5	SYNTHESE VON 2,2,5-TRIMETHYL-4-PHENYL-3-AZAHEXAN-3-OXYL (TIPNO) UND 2,2,5-TRIMETHYL-4-ISOPROPYL-3-AZAHEXAN-3-OXYL (BIPNO).....	37
3.6	ANALYTIK .....	39
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>42</b>
4.1	SYNTHESE VON BLOCKCOPOLYMEREN MIT SONOCHEMISCH HERGESTELLTEN MAKROINITIATOREN.....	42
4.1.1	<i>Synthesestrategie .....</i>	<i>42</i>

4.1.2	<i>Ultraschall induzierter Polymerabbau in Gegenwart von Nitroxiden zur Herstellung von Makroinitiatoren</i> .....	43
4.1.2.1	Abbau von PMMA .....	44
4.1.2.2	Abbau von PBuMA .....	56
4.1.2.3	Abbau von P(MMA-co-BuA).....	59
4.1.2.4	Abbau von P(MMA-co-EHA).....	62
4.1.2.5	Abbau von P(MMA-co-AN) .....	63
4.1.2.6	Abbau von PVC.....	64
4.1.2.7	Einfluss der Molekülstruktur auf den Polymerabbau.....	66
4.1.2.8	Zusammenfassung .....	68
4.1.3	<i>Synthese der Blockcopolymere</i> .....	68
4.1.3.1	Blockcopolymerisation mit N-Oxyl-terminiertem PMMA .....	69
4.1.3.2	Blockcopolymerisation mit N-Oxyl-terminiertem PBuMA .....	90
4.1.3.3	Blockcopolymerisation mit OH-TEMPO-terminierten Copolymeren .....	96
4.1.3.4	Blockcopolymerisation mit OH-TEMPO-terminiertem PVC ...	101
4.1.3.5	Zusammenfassung .....	103
4.2	COPOLYMERISATION VON DONOR-ACCEPTOR-SYSTEMEN MIT ULTRASCHALL IN LÖSUNG.....	105
4.2.1	<i>Copolymerisationen thermisch initiirender Systeme</i> .....	107
4.2.2	<i>Copolymerisationen nicht thermisch initiirender Systeme</i> .....	120
4.2.3	<i>Zusammenfassung</i> .....	122
4.3	ULTRASCHALL INITIIERTE EMULSIONSPOLYMERISATION.....	123
4.3.1	<i>Homopolymerisationen</i> .....	124
4.3.2	<i>Copolymerisationen unter Variation einzelner Reaktionsparameter</i> .....	130
4.3.3	<i>Copolymerisationen von Styrol mit Acrylaten</i> .....	133
4.3.4	<i>Copolymerisationen von MMA mit Acrylaten</i> .....	138
4.3.5	<i>Copolymerisation der Acrylate BuA/iBoA</i> .....	142
4.3.6	<i>Vergleich der Copolymerisationsparameter</i> .....	145
4.3.7	<i>Zusammenfassung</i> .....	146
5	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	148
6	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	151
7	<b>ANHANG</b> .....	158

# I Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
Abb.	Abbildung
Ace	Acenaphthylen
AIBN	$\alpha,\alpha'$ -Azoisobutyronitril
AN	Acrylnitril
ATRP	atom transfer radical polymerization
BIPNO	2,2,5-Trimethyl-4-isopropyl-3-azahexan-3-oxyl (BIPNO)
BuA	Butylacrylat
BuMA	Butylmethacrylat
$c$	Konzentration
$c_K$	Kettenkonzentration
$c_m$	Massenkonzentration
cmc	critical micelle concentration
const.	konstant
$c_P$	Polymer-Grundkonzentration
CSA	Citraconsäureanhydrid
CT	charge transfer
$\delta_i$	Hildebrand-Parameter
DCP	Dicumylperoxid
DEE	Diethylether
DEPN	<i>N</i> -tert.-butyl- <i>N</i> -(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)nitroxid
DMB	2,3-Dimethylbutadien
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPH	Diphenylpicrylhydrazyl
DSC	Differential Scanning Calorimetry
$e$	Polaritätsterm
$E_A$	Aktivierungsenergie
EHA	2-Ethylhexylacrylat
EOEA	Ethoxyethylacrylat
EP	Emulsionspolymerisation
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
exp.	experimentell
f	Radikalausbeutefaktor
GPC	Gelpermeationschromatographie
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
Gl.	Gleichung
$G_m$	freie Mischungsenergie
$H$	relative Häufigkeit
h	Stunde
$H_m$	Mischungsenthalpie
I	Initiator
iBoA	Isobornylacrylat
IP	Isopren
ISA	Itaconsäureanhydrid
$I_{US}$	Ultraschall-Intensität
IR	Infrarotspektroskopie
$K$	Gleichgewichtskonstante

$k_a$	Geschwindigkeitskonstante für den Abbruch
$k_{act}$	Geschwindigkeitskonstante für die Aktivierung
$k_c$	Geschwindigkeitskonstante für die Kombination
$k_d$	Geschwindigkeitskonstante für den MI-Zerfall
$k_{deact}$	Geschwindigkeitskonstante für die Deaktivierung
$k_p$	Geschwindigkeitskonstante für den Wachstum
$k_t$	Geschwindigkeitskonstante für die Terminierung
$k_{tr}$	Geschwindigkeitskonstante für die Übertragung
$k_{th}$	Geschwindigkeitskonstante für die thermische Initiierung
L	Liter
M	Monomer
$M_{mono}$	Molmasse des Monomers
$m$	Masse
ma.-%	Massenprozent
mol%	Molprozent
MALDI-ToF	matrix assisted laser desorption time of flight
MI	Makroinitiator
min	Minuten
MMA	Methylmethacrylat
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse
$M_{n,0}$	zahlenmittlere Anfangsmolmasse
MSA	Maleinsäureanhydrid
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
n	Anzahl
$N\cdot$	freies <i>N</i> -Oxyl
$N_A$	Avogadro-Zahl
$n_{av}$	mittlere Anzahl der Radikale pro Partikel
$N_b$	Bruchzahl
NBzMI	<i>N</i> -Benzylmaleimid
NEMI	<i>N</i> -Ethylmaleimid
NMRP	nitroxide mediated radical polymerization
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
NPI	<i>N</i> -Phenylmaleimid
OH-TEMPO	4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyl
<i>PD</i>	Polydispersität
PhEt	Phenylethyl-Rest
PMI	<i>N</i> -Phenylmaleimid
$P_n$	Polymerisationsgrad
P-N	<i>N</i> -Oxyl-terminiertes Polymer
$P_n^*\cdot$	wachsende Polymerkette
P-T	reversibel terminierte Polymerkette
$P_{US}$	Ultraschall-Leistung
$Q$	Resonanzterm
$r$	Copolymerisationsparameter
$R_a$	Geschwindigkeit der Abbruchreaktion
RAFT	reversible addition fragmentation termination
$R_{br}$	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit
$R_i$	Geschwindigkeit der Initiierungsreaktion
$R_p$	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit
$R_{th}$	Geschwindigkeit der thermischen Radikalbildung
$R_{tr}$	Geschwindigkeit der Kettenübertragung



R-X	Alkylhalogenid
R*	Radikal
S	Styrol
SDS	Natriumdodecylsulfat
$S_m$	Mischungsentropie
SONAR	sound navigation and ranging
$t$	Zeit
$t_{US}$	Beschallungsdauer
$T$	Temperatur
T	Terminator
Tab.	Tabelle
$\tan \delta$	Verlustfaktor
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyl
$T_g$	Glasübergangstemperatur
theor.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TIPNO	2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl
TP	Technisches Produkt
$T_R$	Referenztemperatur
Th	thermisches Polymerisat
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett
UV/Vis	ultraviolett/visible light spectroscopy
V	Verhältnis
VC	Vinylchlorid
$vol\%$	Volumenprozent
$\Phi$	Kreuzabbruchfaktor
$w$	Massenbruch
$\omega$	Kreisfrequenz
$x_t$	Konzentration gespaltener Bindungen
$X$	Umsatz
$\eta^*$	komplexe Viskosität



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Zur Auslösung und gezielten Beeinflussung chemischer Reaktionen können neben thermischer und mechanischer Energie auch Energieeinträge in Form von elektromagnetischer Strahlung, Mikrowellen sowie Ultraschall genutzt werden.

Effekte des Ultraschalls auf chemische Prozesse wurden bereits vor über 80 Jahren entdeckt. Durch die Entwicklung leistungsfähiger Generatoren in den vergangenen zwei Jahrzehnten wurde der Einsatz von Ultraschall auf immer neue Gebiete ausgedehnt.

Die chemischen Auswirkungen des Ultraschalls beruhen auf der Kavitation, die mit dem lokalen Auftreten extrem hoher Temperaturen und Drücke verbunden ist. Daraus ergeben sich interessante Anwendungsmöglichkeiten von Ultraschall im Bereich der Polymerchemie zur Synthese und Modifizierung von Polymeren.

Der Molmassenabbau von Polymeren infolge der Ultraschall-Einwirkung zur zielgerichteten Modifikation wurde bereits intensiv untersucht. Beim sonochemischen Abbau entstehen Produkte mit definierter Kettenlänge und geringer Polydispersität, so dass spezielle Kunststoffe hergestellt werden können. Der gemeinsame Abbau zweier Homopolymere, sowie die durch den Polymerabbau ausgelöste Polymerisation sind vergleichsweise einfache Verfahren, mit denen Blockcopolymere bzw. Copolymere mit Blocksequenzen hergestellt werden können. Diese speziellen Strukturen werden sonst durch eine ionische Polymerisation synthetisiert, die einen hohen technischen Aufwand erfordert, oder durch die kontrollierte radikalische Polymerisation, die sich jedoch nur für wenige Monomere eignet.

Die Anwendung von Ultraschall in der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist bislang nicht umfassend untersucht worden. Eine Kombination beider Verfahren ist möglich, indem während des Abbaus die Polymerradikale durch Nitroxide terminiert und so in Makroinitiatoren umgewandelt werden, mit denen in einem zweiten Syntheseschritt Blockcopolymere hergestellt werden. In Blockcopolymeren können unterschiedliche, auch gegensätzliche Eigenschaften vereint werden, was das Interesse an ihnen seitens der Industrie erklärt. Sie werden beispielsweise als Verträglichkeitsvermittler in Blends eingesetzt.

Weiteren Einsatz findet Ultraschall zur Initiierung und Beschleunigung von Polymerisationen. Die Reaktionen können sowohl in Lösung als auch in Emulsion durchgeführt werden. Besonders in der Emulsionspolymerisation wirkt sich das

Einbringen von Ultraschall vorteilhaft aus, da dieser das Emulgieren unterstützt und die Bildung sehr kleiner Partikel fördert. Infolgedessen werden hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten erzielt. Bislang wurden zahlreiche Untersuchungen zur Homopolymerisation sowie in zunehmendem Maße zur Komposit-Herstellung durchgeführt. Zur Emulsions-Copolymerisation mit Ultraschall ist derzeit nur wenig bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene Methoden der Polymersynthese unter Anwendung von Ultraschall untersucht werden.

Durch den Ultraschall induzierten Polymerabbau in Gegenwart von *N*-Oxylen soll eine Funktionalisierung von Standardpolymeren wie PMMA, PBuMA, PVC und Copolymeren wie P(MMA-*co*-BuA), P(MMA-*co*-EHA), P(MMA-*co*-AN) erzielt werden. Durch Variation einzelner Abbauparameter wie Ultraschall-Leistung, Temperatur, Lösungsmittel, Ausgangsmolmasse und Nitroxid-Typ sind die Bedingungen für einen effektiven Abbau zu ermitteln. Anschließend werden die *N*-Oxyl-terminierten Polymere als Makroinitiatoren in der radikalischen Styrolpolymerisation eingesetzt, um Blockcopolymere herzustellen. Mit Hilfe verschiedener Methoden soll der Terminierungsgrad der eingesetzten Makroinitiatoren ermittelt werden. Die thermischen und thermo-mechanischen Eigenschaften der Polymerisate sollen durch die DSC und die Rheologie bestimmt werden.

Der Einfluss von Ultraschall in der Elektronendonator-Acceptor-Copolymerisation wird an einer Reihe von Comonomer-Systemen untersucht. Als Donatoren werden Styrol, Acenaphthylen, Dimethylbutadien und Isopren eingesetzt, als Acceptoren Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, *N*-Phenylmaleimid, *N*-Benzylmaleimid und *N*-Ethylmaleimid. Zum Vergleich erfolgen Versuche ohne Ultraschall-Einwirkung. Die Zusammensetzung der Copolymere ist zu untersuchen. Weiterhin sind die Copolymere mittels DSC zu charakterisieren.

Durch Ultraschall initiierte Polymerisation in Emulsion sollen mit den Monomeren Styrol (S), Methylmethacrylat (MMA), Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethoxyethylacrylat und Isobornylacrylat durchgeführt werden. Das Copolymerisationsverhalten von S bzw. MMA mit den Acrylaten ist in Abhängigkeit der Monomerverhältnisse im Ansatz zu untersuchen. Die Copolymerisationsparameter für diese Reaktionen sollen ermittelt und mit Literaturwerten verglichen werden. Die Copolymere sind mittels DSC zu charakterisieren.

## **2 Theoretische Grundlagen**

### **2.1 Anwendungen von Ultraschall**

Der Mensch kann Schallwellen im Frequenzbereich von 16 Hz bis 16 kHz wahrnehmen. Frequenzen, die oberhalb davon liegen, werden als Ultraschall bezeichnet.

Bereits 1883 entwickelte Galton eine Pfeife, um das menschliche Gehör zu untersuchen. Mit diesem Instrument wurde Ultraschall erstmals künstlich erzeugt. Das von Langevin konstruierte Echolot, ein Vorläufer des SONAR, war 1917 die erste kommerzielle Anwendung von Ultraschall. Ein durch Ultraschallwellen ausgelöstes Phänomen, die Kavitation, wurde 1895 von Thorneycroft und Barnaby beschrieben. Ihren Untersuchungen zufolge waren Materialschäden an Schiffspropellern darauf zurückzuführen, dass die schnelle Rotation ein „Zerreißen“ des umgebenden Wassers bewirkt. Physikalische Studien durch Lord Rayleigh, 1917, ergaben, dass die Implosionen der so erzeugten Gasblasen extreme Turbulenzen, Wärmeentwicklung und Druckstöße hervorrufen.<sup>1</sup> Loomis entdeckte 1927 die Auswirkungen von Ultraschall in Flüssigkeiten; damit gilt er als Begründer der Sonochemie.

Ultraschall findet in verschiedensten Bereichen Anwendung. Dabei wird im Wesentlichen zwischen Hochenergie-Ultraschall und Hochfrequenz-Ultraschall unterschieden. Mit Frequenzen von 20-100 kHz wird der Hochenergie-Ultraschall zur Homogenisierung und Reinigung, zum Emulgieren, in der Kunststoffverarbeitung sowie für chemische Reaktionen eingesetzt. Ultraschall mit Frequenzen zwischen 1-10 MHz wird u.a zur medizinischen Diagnostik, zerstörungsfreien Materialprüfung und bei der Navigation und Entfernungsmessung (SONAR) genutzt.<sup>2</sup>

In der vorliegenden Arbeit wird Ultraschall (US) als Energieform genutzt, um gezielt Reaktionen hervorzurufen und zu beeinflussen. Daher sollen zunächst die physikalischen Grundlagen, sowie die Auswirkungen und die Einflüsse erläutert werden.

Ultraschallwellen sind in der Lage, sämtliche Materialien – gasförmige, flüssige und feste – zu durchdringen. Dabei ist die Anwendung in Flüssigkeiten am weitesten verbreitet. Während die Partikel in Festkörpern zu einer Bewegung senkrecht zur Richtung der Schallwelle angeregt werden, oszillieren die Moleküle in fluiden Medien in Wellenrichtung, also longitudinal. Diese Bewegung ist mit einem periodischen

Wechsel von Molekülverdichtung und -verarmung verbunden, woraus Druckänderungen resultieren. In einem angelegten Schallfeld herrscht ein Gesamtdruck, der sich aus dem hydrostatischen und dem akustischen Druck zusammensetzt. Eine charakteristische Größe für akustische Wellen ist deren Schallintensität  $I$ . Diese ist ein Maß für die Energie, die pro Zeit- und Flächeneinheit von der Welle transportiert wird. Sie wird gewöhnlich mit der Einheit  $[\text{Wcm}^{-2}]$  angegeben. Beim Eintrag von Ultraschall in ein Medium kommt es infolge der Vibrationen der Moleküle zu Wechselwirkungen und Reibung, so dass ein Teil der akustischen Energie in thermische Energie umgewandelt wird. Dies äußert sich durch eine Erwärmung der Flüssigkeit, die insbesondere zu Beginn der Ultraschallung zu beobachten ist.

Bei ausreichender Schallenergie werden die Anziehungskräfte der Moleküle des Fluids überwunden und diese so weit auseinander gezogen, dass Hohlräume entstehen. Diese sind im Realfall jedoch keine echten Kavitäten im Sinne von evakuierten Bereichen (transiente Kavitation). Vielmehr sind diese sogenannten Kavitationsblasen gas- oder dampfgefüllt, da die Flüssigkeiten, in denen sie entstehen, gelöstes Gas oder kleine Partikel enthalten oder einen hohen Dampfdruck haben (stabile Kavitation). Während einer Expansionsphase wachsen die Blasen und ziehen sich in der darauf folgenden Kompressionsphase zusammen. Über mehrere solcher Zyklen nimmt ihre Größe immer weiter zu, da beim Expandieren mehr Gas aufgenommen wird als beim Komprimieren heraus diffundiert. Der Durchmesser der Blase kann  $100\text{ }\mu\text{m}$  überschreiten. Während ihres Wachstums absorbiert die Blase Energie. Bei einer kritischen Größe kommt es zur Implosion. Wegen der schnellen Kompression heizen sich die enthaltenen Gase bis über  $5000\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf. Es bildet sich, lokal sehr begrenzt, ein „hot spot“ (heißer Fleck); dabei bleibt die Umgebungstemperatur allerdings konstant. Beim Blasenkollaps entstehen zudem Schockwellen mit extrem hohen Drücken. Diese sind dafür verantwortlich, dass in einem Ultraschallfeld befindliche Festkörper erodieren.

Für die Sonochemie sind die extremen Bedingungen als Folgen der Kavitation entscheidend. Sie verursachen z.B. in Wasser die Bildung von Wasserstoff- und Hydroxy-Radikalen (Sonolyse) und die Fragmentierung langkettiger Kohlenwasserstoffe im Rohöl. Die Einflüsse auf Kavitationsbildung und –auswirkung werden nachfolgend kurz behandelt

Eine hohe Frequenz führt zu sehr kurzzeitigen Expansions-Kompressions-Zyklen, so dass die Kavitationsbildung nur bei erhöhten Schallintensitäten möglich ist. Um Kavitation zu erzeugen ist beispielsweise bei einer Frequenz von 400 kHz die 10fache Energiemenge erforderlich als bei 10 kHz. Dass i.A. Frequenzen im Bereich von 20-50 kHz gewählt werden, hat praktische Gründe, denn sie liegen außerhalb des menschlichen Hörbereichs.

Die Temperatur nimmt Einfluss auf die Fluideigenschaften. Eine Temperaturerhöhung hat die Abnahme von Viskosität und Oberflächenspannung zur Folge. Dadurch wird für die Kavitation eine geringere Schallintensität benötigt. Gleichzeitig wird der Dampfdruck gesteigert; infolgedessen wachsen die Kavitationsblasen schneller. Zu berücksichtigen ist aber, dass ein hoher Gas- bzw. Dampfgehalt die Blasenimplosion dämpft, so dass die Aufheizung durch Kompression weniger stark ausfällt. Die Auswirkungen der Kavitation werden also durch ein Absenken der Temperatur verstärkt.

Ein in der Flüssigkeit gelöstes Gas verbessert die Blasenbildung, da es - ähnlich einer Fehlstelle oder einem Riss in einem Festkörper - die Kohäsion der Moleküle stört. Von Bedeutung ist auch die Art des Gases. Ein Gas mit guter thermischer Leitfähigkeit transportiert die bei der Implosion entstehende Wärme schnell in das umgebende Medium. Im Gegensatz dazu hält ein schlecht wärmeleitendes Gas die Wärme zurück, wodurch die Spitztemperatur noch erhöht wird.

Die im Zusammenhang mit dem Temperatureinfluss erwähnten Stoffeigenschaften sollten bei der Wahl des Lösungsmittels beachtet werden. Niedrige Werte von Viskosität und Oberflächenspannung wirken sich positiv auf die Erzeugung der Kavitation aus, ein geringer Dampfdruck fördert deren Auswirkung.

Entsprechend der verschiedenen Anforderungen gibt es unterschiedliche Bauarten von Ultraschallreaktoren. Ultraschallbäder werden aufgrund ihrer geringen Leistung in erster Linie zum Reinigen und Homogenisieren verwendet. Bei Reaktoren mit indirektem Schalleintrag über den Boden wird die Schallintensität durch die große Abgabefläche stark vermindert. Ultraschallgeneratoren mit Sonotroden haben den Vorteil, dass sie variabel eingesetzt werden können. Sie stehen für beliebige Reaktionsgefäße zur Verfügung, und meist ist eine Regelung der Schallintensität innerhalb eines großen Bereichs möglich. Ein weiterer Reaktortyp sind

Durchflußreaktoren, in denen große Flüssigkeitsmengen kurzzeitig beschallt werden und die sich auch für großtechnische Anwendungen eignen

.

## 2.2 Polymerabbau durch Ultraschall

Zwischen 1933 und 1939 war der Abbau von Gummi Arabicum, Gelatine, Stärke und Polystyrol durch die Bestrahlung mit Ultraschall Gegenstand zahlreicher Publikationen.<sup>3</sup> Es wurde beobachtet, dass Ultraschall die Viskosität einer Polymerlösung herabsetzt. Die Ursache hierfür war zunächst umstritten. SCHMID und ROMMEL<sup>4</sup> konnten 1939 durch Untersuchungen an Polystyrol, Polyacrylsäureester und Nitrocellulose beweisen, dass C-C-Bindungen in diesen Molekülen durch Ultraschall gespalten werden. Des Weiteren belegten sie, dass der Polymerabbau mechanischer Natur ist. Dies schrieben sie der relativen Bewegung von Polymer und Lösungsmittelmolekülen zueinander zu, bei der so große Reibungskräfte frei werden, dass es zu Bindungsspaltungen kommt. Unter Berücksichtigung der Kavitation stellten JELLINEK und WHITE eine Theorie auf, die von DOULAH noch erweitert wurde und heute als Ursache allgemein anerkannt ist.<sup>5,6,7</sup> Demnach erfolgt aufgrund hydrodynamischer Kräfte durch die Kavitation selbst und durch die Schockwellen infolge der Blasenimplosionen eine erhebliche Belastung des gelösten Makromoleküls, die die Bindungskräfte übersteigt. Die Vermutungen, dass die Abbaugeschwindigkeit von der Schallintensität und der Molekülgröße abhängt, konnten experimentell bestätigt werden. Ab einer bestimmten Kettenlänge finden keine weiteren Spaltungen statt, d.h. es existiert eine Abbaugrenze.

Um die Kettenspaltungen zu lokalisieren, untersuchten MELVILLE et al. den Abbau von Methylmethacrylat/Acrylnitril-Copolymeren mit Comonomer-Verhältnissen von 411:1 und 40:1 mol%.<sup>8</sup> Wenn die Bindungsspaltungen an den Schwachpunkten der Polymerkette, also an den AN-Sequenzen, erfolgen würden, müssten die resultierenden Molmassen etwa denen der einzelnen PMMA-Blöcke entsprechen. Die experimentellen Ergebnisse widerlegten diese Vorstellung, denn es wurden annähernd gleiche molare Massen erzielt.

Durch einen Vergleich von gemessenen und errechneten Molmassenverteilungen gelang GLYNN, VAN DER HOFF und REILLY der Beweis, dass die Bindungsbrüche mit größter Wahrscheinlichkeit etwa in der Mitte der Polymerkette stattfinden.<sup>9</sup> Damit konnte auch die Verringerung der Polydispersität geklärt werden. Da langkettige Makromoleküle bevorzugt gespalten werden, kommt es im Verlauf des Abbaus zur



Anreicherung von Polymeren mit kleinerer Molmasse. Durch wiederholte Spaltungen werden die Kettenlängen immer einheitlicher.

Die Entstehung von Makroradikalen konnte in Versuchen mit Radikalfängern nachgewiesen werden. HENGLEIN zeigte beim Abbau von Polymethylmethacrylat in Gegenwart von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH), dass pro gespaltener Bindung 2 Moleküle DPPH verbraucht werden.<sup>10</sup> Ergänzend erfolgten Versuche mit radioaktiv markiertem Jod sowie spektroskopische Untersuchungen zum Jodverbrauch während der Ultraschallbehandlung einer PMMA-Lösung.<sup>11</sup> Die Zahl der Bindungsspaltungen in [mol/L] ergibt sich aus

$$x = c_p \cdot \left( \frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \right) \quad (2.1)$$

mit der Grundkonzentration der Polymeren  $c_p$  und den Polymerisationsgraden  $P_0$  und  $P_t$  vor und nach der Beschallung.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff wurde ein geringerer Verbrauch des Radikalfängers beobachtet. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass sich intermediär polymere Peroxyradikale bilden:



Des Weiteren wurde die Bildung und Reaktivität von Makroradikalen aus dem Abbau von Polyvinylverbindungen diskutiert (Abb. 2.1).

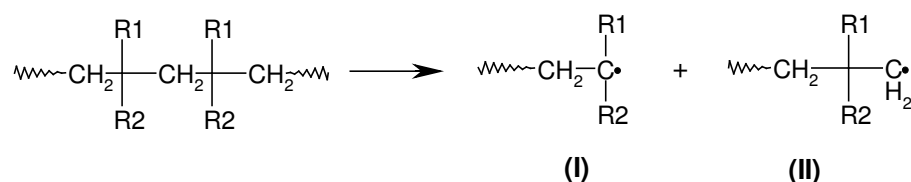


Abb. 2.1: Bildung von Makroradikalen beim Abbau von Polymeren durch Ultraschall.

(I) ist als tertiäres Radikal besser stabilisiert und daher reaktionsträger als (II). Die Versuche in Gegenwart von Jod haben aber gezeigt, dass beide so schnell durch das Jod abgefangen werden, dass Desaktivierungen durch Reaktionen untereinander nicht stattfinden.

Durch Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen (ESR) konnten später TABATA und SOHMA einen weiteren Beweis für die Erzeugung der Makroradikale (I) und (II) beim sonochemischen Polymerabbau liefern.<sup>12</sup> Das bedeutet, dass die Bindungsbrüche hauptsächlich in der Hauptkette erfolgen.

Anhand des Ultraschall induzierten Abbaus von Polystyrol und Polymethylmethacrylat in Gegenwart des Radikalfängers 2-Chlorethylbenzol (CEB) untersuchten ÇATALGIL-GİZ et al., welche Abbruchreaktion jeweils dominiert.<sup>13</sup> Da PS ohne CEB weniger abgebaut wurde als mit CEB, wurde gefolgert, dass PS-Radikale bevorzugt durch Kombination terminieren. Durch den Radikalfänger wurde diese Reaktion verhindert. Bei PMMA hingegen wurden keine Unterschiede beim Abbau mit und ohne CEB festgestellt. Dies spricht für eine Bevorzugung der Disproportionierung als Abbruchreaktion.

### 2.3 Ultraschall induzierte Polymerisation

Es bestehen verschiedene Möglichkeiten, Ultraschall für Polymerisationen einzusetzen. So kann der Abbau eines Polymers in Gegenwart eines anderen Monomers dessen Polymerisation initiieren. Denkbar ist auch, zwei oder mehrere Polymere gemeinsam abzubauen, so dass die gebildeten Makroradikale zu Blockcopolymeren kombinieren. Neben der Polymerisation eines reinen Monomers wurden Polymerisationen in Gegenwart von Initiatoren untersucht, wie z.B. Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) oder Peroxiden, sowie unter Zugabe von Wasser, wobei die durch Sonolyse entstandenen Radikale  $H^*$  und  $OH^*$  die Polymerisation initiieren.<sup>14</sup>

Ultraschall-Polymerisationen, ausgehend vom reinen Monomer, verliefen äußerst langsam.<sup>15,16</sup> Mit AIBN oder Wasser konnten deutlich höhere Umsätze erzielt werden.

Bei Copolymerisationen des Donor-Acceptor-Systems Styrol/*N*-Phenylmaleimid (S/NPI) in Dioxan wurden Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten von bis zu 26 %/h ermittelt.<sup>17</sup> Die Umsetzungen zeigten hinsichtlich der Produkteigenschaften sowie der Copolymerisationsparameter keine Unterschiede zu AIBN-initiierten Reaktionen.

Bei den Methoden, die den Abbau von Polymeren nutzen, um Radikale zu erzeugen, werden als Produkte Blockcopolymeren erhalten. Die Beschallung einer Lösung, die zwei Polymere enthält, führt nur dann zu Blockcopolymeren, wenn beide Komponenten mit einem ähnlich hohen Polymerisationsgrad und in annähernd gleicher Konzentration vorliegen.<sup>18</sup> MALHOTRA und GAUTHIER untersuchten den gemeinsamen Abbau von Polystyrol und diversen Polyalkylmethacrylaten.<sup>19</sup> Die dabei

entstandenen Blockcopolymere wiesen Molmassen von  $M_n = 200.000\text{-}350.000\text{ g/mol}$  und Polydispersitäten zwischen 1,7-2,2 auf. Ihr Gewichtsanteil im Polymergemisch betrug 27-65 ma.-%. In einer weiteren Arbeit von MALHOTRA wurde gezeigt, dass nur steifkettige Polymere ausreichend abgebaut werden können und dass Polymere mit flexiblen Ketten bei Temperaturen unter 0 °C beschallt werden müssen, um auf diese Weise Blockcopolymere herzustellen.<sup>20</sup>

Durch mechanochemischen Polymerabbau induzierte Polymerisationen sind ebenfalls vielfach untersucht worden, da sie eine weitere Möglichkeit der Blockcopolymer-synthese darstellen. Es erfolgten sowohl homogene als auch heterogene Reaktionen, um Blockcopolymere wie z.B. PMMA-*b*-PS, PS-*b*-PMMA, PVAc-*b*-PS und PVC-*b*-PS zu erhalten.<sup>21-25</sup> Die Produkte waren stets Gemische aus dem Blockcopolymer und dem eingesetzten Homopolymer sowie in geringem Maße dem Homopolymer der zweiten Komponente, welches vermutlich durch Abbau des Blockcopolymers entsteht.

Der Polymerabbau in Gegenwart eines Nitroxides eröffnete einen zusätzlichen Weg für die Blockcopolymersynthese. ÇATALGİL-GİZ et al. verwendeten Polyethylmethacrylat, das unter Zugabe des aus der kontrollierten radikalischen Polymerisation bekannten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-Oxyls (TEMPO) beschallt wurde, um es in einer anschließenden Polymerisation mit Styrol zum Blockcopolymer umzusetzen.<sup>26</sup> Sie vermuteten, dass nach der Behandlung im Ultraschallbad noch 20 % des Eduktes mit der anfänglichen Molmasse und demzufolge unfunktionalisiert vorlagen. Diese unreaktiven Polymerketten führten bei der Polymerisation zu einer breiten Molmassenverteilung. In eigenen Arbeiten konnten Polymethyl-, Poly-*n*-butyl- und Polybenzylmethacrylat durch die Verwendung einer Ultraschallsonotrode wesentlich stärker abgebaut werden.<sup>27,28</sup> Der Polymerlösung zugefügtes 4-Hydroxy-TEMPO diente auch hierbei dazu, die Makroradikale abzufangen und auf diese Weise Makroinitiatoren für die kontrollierte radikalische Polymerisation herzustellen.

Bei der letztgenannten Methode ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass auch Triblockcopolymere des Typs A-B-A gebildet werden, da mehrfache Bindungsspaltungen zu Polymeren mit *N*-Oxyl-Funktionen an beiden Kettenenden führen. Die zuvor beschriebenen Ultraschall-Blockcopolymersynthesen sind zwar etwas weniger zeit- und arbeitsaufwändig, haben jedoch den Nachteil, dass eine Vielzahl von Produkten entsteht. Beim Abbau eines Polymers resultieren aufgrund ein- und mehrfacher Spaltungen Radikale mit sehr unterschiedlichen Kettenlängen. Starten

diese die Polymerisation eines anwesenden Monomers, so weisen auch die Produkte große Unterschiede in ihren Molmassen auf, und es werden hohe *PD*-Werte erhalten. Auch das Blockcopolymer kann wiederholt gespalten werden, so dass sich Multiblock-copolymere mit sehr unterschiedlichen Blocklängen und –abfolgen bilden.

Eine Variante, Ultraschall für die kontrollierte radikalische Polymerisation zu nutzen, stellten SHEN et al. vor.<sup>29</sup> Sie verwendeten Benzyl-*N*-ethylthiocarbamat (BEDC) als Iniferter, in der Erwartung, dass die C-S-Bindung infolge der Temperaturspitzen bei der Kavitation gespalten werden, während die C-C-Bindungen der Polymerkette davon nicht betroffen sein sollten. Es konnte gezeigt werden, dass Styrol unter diesen Bedingungen polymerisiert und dabei der Polymerisationsgrad ansteigt. Allerdings reagierte nur ein Teil des BEDC, so dass eine Kontrolle der Reaktion fraglich ist.

Von stetig wachsendem Interesse sind Ultraschall-Anwendungen in der Emulsionspolymerisation (Kap. 2.7).

## 2.4 Radikalische Polymerisation und Copolymerisation

Der Mechanismus der radikalischen Polymerisation ist der einer Kettenreaktion und gliedert sich in drei Reaktionsschritte: Initiierung, Wachstum und Abbruch.

Die Initiierung erfolgt durch die homolytische Spaltung eines Initiators, die durch Wärme oder Licht hervorgerufen wird, mit der Reaktionsgeschwindigkeit  $R_i$  (Gleichung 2.3).

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_i \cdot [I] \quad (2.3)$$

Einige Monomere, wie z.B. Styrol, sind in der Lage, selbst Radikale zu bilden. Dies wird als thermische Selbstinitiierung bezeichnet (Gleichung 2.4).

$$R_{th} = 2 \cdot k_{th} \cdot [M]^3 \quad (2.4)$$

MAYO schlug für die Auslösung der thermischen Autopolymerisation von Styrol folgenden Mechanismus vor, der eine Diels-Alder-Reaktion zwischen zwei Styrol-Molekülen beinhaltet (Abbildung 2.2).<sup>30</sup> Bei der anschließenden Reaktion des intermediär gebildeten Produkts mit einem dritten Monomer werden ein Dimer- und ein Monomerradikal erzeugt.

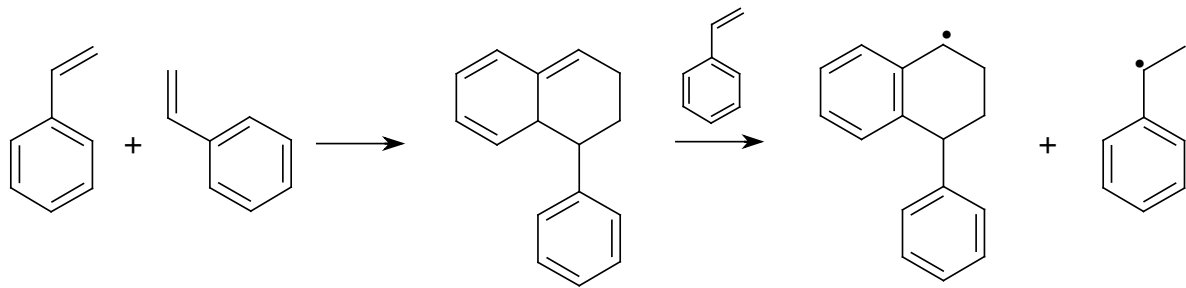


Abb. 2.2 : Thermische Selbstinitiierung von Styrol nach MAYO.<sup>30</sup>

Nach Anlagerung eines Monomers an das initiiierende Radikal verläuft das weitere Kettenwachstum mit der Geschwindigkeit:

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot [P_n^*] \quad (2.5)$$

Durch Abbruchreaktionen wird das Wachstum von Polymerketten beendet, indem zwei Makroradikale kombinieren oder disproportionieren (Gleichung 2.6).

$$R_a = k_a \cdot [P^*]^2 \quad (2.6)$$

Als Nebenreaktion können Kettenübertragungen durch ein Molekül HX auftreten (Gleichung 2.7). Hierbei wird die Radikalfunktion auf dieses Molekül übertragen, wobei die wachsende Polymerkette durch Wasserstofftransfer deaktiviert wird. Das neu gebildete Radikal X\* ist in der Lage, eine weitere Polymerkette zu starten, so dass die Polymerisation weiterläuft. Kettenüberträger HX können beispielsweise Monomere, Initiator- oder Lösungsmittelmoleküle sein. Durch Zugabe bestimmter Transfersubstanzen kann auf diese Weise auch der Polymerisationsgrad reguliert werden.

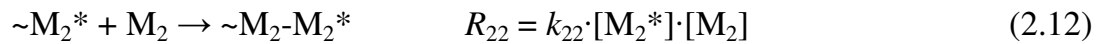
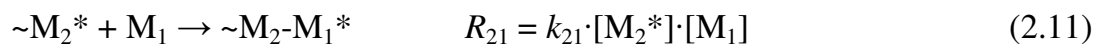
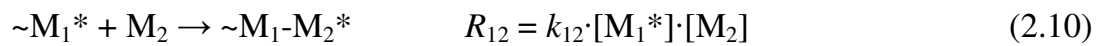
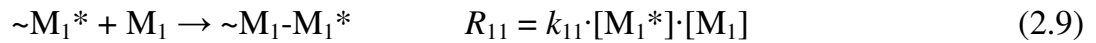
$$R_{tr} = k_{tr} \cdot [P^*] \cdot [HX] \quad (2.7)$$

Unter der Annahme, dass Start- und Abbruchreaktionen mit derselben Geschwindigkeit ablaufen, ist die Konzentration der Polymerradikale konstant (Bodensteinsches Stationaritätsprinzip). Übertragungsreaktionen werden in diesem

Idealfall nicht berücksichtigt. Für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $R_{Br.}$  gilt im stationären Zustand:

$$R_{Br.} \approx R_p = k_p \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_i}{k_a}} \cdot \sqrt{[I]} \cdot [M] \quad (2.8)$$

Bei der radikalischen Copolymerisation enthält das Reaktionsgemisch zwei oder mehr unterschiedliche Monomere. Ihr Einbau in das Copolymer erfolgt entsprechend ihrer Reaktivität. Die einzelnen Wachstumsschritte können anhand verschiedener Modelle beschrieben werden. Nach dem Terminal-Modell beeinflusst die letzte Monomereinheit eines Polymerradikals die Addition eines weiteren Monomers. Daraus ergeben sich vier irreversible Reaktionen mit unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten (Gleichung 2.9 – 2.12).



Die relativen Reaktivitäten von Monomeren können experimentell ermittelt werden, indem unter Variation des Monomerverhältnisses  $[M_1]/[M_2]$  im Ansatz Copolymerisationen durchgeführt und bei differentiellen Umsätzen die Copolymerzusammensetzungen  $d[M_1]/d[M_2]$  bestimmt werden. Nach MAYO und LEWIS gilt:<sup>31</sup>

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (2.13)$$

Dabei wird das Verhältnis der Homo- und Kreuzwachstumsschritte in den Copolymerisationsparametern ( $r$ -Werte) ausgedrückt:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.14)$$

Mit zunehmendem Umsatz kommt es bei Copolymerisationen aufgrund des unterschiedlichen Verbrauchs der Monomere oft zu einer Änderung der Copolymerzusammensetzung. Daraus resultieren chemisch uneinheitliche Produkte.

Bei Copolymerisationen kommt es neben Abbruchreaktionen zwischen gleichartigen Radikalkettenenden auch zu Kreuzabbrüchen. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für diese Abbrüche gibt der Kreuzabbruchfaktor  $\Phi$  wider.<sup>32</sup>

$$\Phi = \frac{k_{t12}}{(k_{t11} \cdot k_{t22})^{0,5}} \quad (2.15)$$

In den meisten Fällen ist  $\Phi > 1$ , d.h. es finden bevorzugt Abbrüche durch ungleichartige Radikale statt. Es wird davon ausgegangen, dass diese Abbruchreaktionen der Grund dafür sind, dass die Copolymerisationsgeschwindigkeiten meist geringer sind als die entsprechenden Homopolymerisationen. Gleichung 2.15 basiert auf der Annahme, dass Abbruchreaktionen einer chemischen Kontrolle unterliegen. Tatsächlich sind sie jedoch diffusionskontrolliert.<sup>33</sup>

Das Penultimat-Modell berücksichtigt Einflüsse der vorletzten Monomereinheit einer Radikalkette. Hieraus resultieren acht Gleichungen für die irreversiblen Wachstumsschritte. Die Geschwindigkeiten von Copolymerisationen können damit meist besser beschrieben werden als mit dem Terminal-Modell. Auch Abbruchreaktionen werden durch Penultimat-Effekte beeinflusst.

Eine Erweiterung des Terminal-Modells stellt das Komplex-Modell dar, welches Anwendung findet, wenn die beteiligten Monomere aufgrund sehr unterschiedlicher Polaritäten Charge-Transfer-Komplexe ausbilden können. In Kapitel 2.6 wird darauf näher eingegangen.

Liegt die Reaktionstemperatur im Bereich der Ceiling-Temperatur eines Monomers, so kommt es zur Depolymerisation. Bei kinetischen Betrachtungen müssen reversible Reaktionsschritte miteinbezogen werden.

Eine Abschätzung der Reaktivität bestimmter Monomerenpaare kann mit Hilfe des  $Q, e$ -Schemas nach ALFREY und PRICE erfolgen.<sup>32</sup> Hierbei ist der  $Q$ -Wert ein Maß für

die Resonanzstabilisierung des Monomerradikals, während der  $e$ -Wert die Polarisierung der Doppelbindung durch Substituenten beschreibt. Für das Referenzmonomer Styrol wurde  $Q = 1$  und  $e = -0,8$  festgelegt. Grundsätzlich gilt, dass Monomere mit sehr unterschiedlichen  $Q$ -Werten nicht copolymerisieren. Bei ähnlichen  $Q$ -Werten und gleichen  $e$ -Werten resultiert eine ideal-azeotrope Copolymerisation, bei großen Differenzen zwischen den  $e$ -Werten kommt es zur alternierenden Copolymerisation. Das  $Q, e$ -Schema ist jedoch kritisch zu betrachten, da sterische und Penultimate-Effekte in dem Modell nicht berücksichtigt wurden.

## 2.5 $N$ -Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation

Die Produkte radikalischer Polymerisationen weisen meist eine breite Molmassenverteilung auf, bedingt durch die Abbruchreaktionen. Um diese zu unterdrücken, wird in der kontrollierten radikalischen Polymerisation ein reversibel wirkender Terminator ( $T^*$ ) eingesetzt, welcher sich vorübergehend an das wachsende Polymerradikal addiert und somit die Radikalkonzentration verringert. Dieses Konzept wird in unterschiedlichen Polymerisationsverfahren umgesetzt, wobei die  $N$ -Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation („nitroxide mediated radical polymerization“, NMRP), die Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation („atom transfer radical polymerization“, ATRP) sowie die RAFT-Polymerisation („reversible addition/fragmentation chain transfer“) derzeit die erfolgreichsten Anwendungen sind. Bei der ATRP erfolgt die reversible Deaktivierung der wachsenden Polymerkette durch ein Halogenatom, welches mittels eines komplexierten Übergangsmetall-Halogenids übertragen wird. Als Initiatoren werden Alkylhalogenide verwendet. Zur Initiierung wird das Halogenatom des Initiators durch einen Metallkomplex abstrahiert, wobei das komplexierte Metall in eine höhere Oxidationsstufe übergeht. Mit ATRP können u.a. Styrol, Acrylate, Methacrylate und Acrylnitril kontrolliert polymerisiert werden.<sup>34-41</sup> Je nach Reaktionssystem (Monomer/Alkylhalogenid/Metallkomplex) können die Polymerisationen bei Temperaturen zwischen 60-110 °C durchgeführt werden.<sup>42-44</sup> Von Nachteil ist die Abtrennung der Metallverbindungen aus dem Produkt.

Das Prinzip der RAFT-Polymerisation besteht in der Verwendung von Dithioestern und Dithiocarbamaten als Kettenübertragungsreagenzien.<sup>45</sup> Nach der Initiierung mittels konventioneller Initiatoren, wie z.B. DCP, kommt es zu einer Folge von



Additions- und Fragmentierungsschritten. Zuerst erfolgt die Anlagerung der Radikale an die C=S-Doppelbindung des Transferreagenzes. In einem weiteren Reaktionsschritt wird ein neues Radikal freigesetzt, welches die weitere Polymerisation ermöglicht. Voraussetzung für eine kontrollierte Reaktion ist ein rascher Austausch von addiertem Radikal und der Abgangsgruppe, der sich in einer hohen Transferkonstante äußert.<sup>46</sup> RAFT-Polymerisationen können bei beliebigen Reaktionstemperaturen durchgeführt werden und eignen sich daher auch in Emulsion und Suspension. Auf diese Weise ist die kontrollierte Polymerisation sämtlicher Monomere möglich.<sup>47-49</sup> Entscheidend ist dabei die Wahl des RAFT-Reagenzes, das immer an die Monomere angepasst werden muss.

In der NMRP werden als Terminatoren *N*-Oxyle (Nitroxide) verwendet. Dies sind stabile Radikale mit der allgemeinen Struktur  $R_2NO^*$ , die selbst nicht initiiierend wirken und nicht miteinander kombinieren.<sup>50</sup> Bei Temperaturen von  $T < 100\text{ °C}$  reagieren sie mit Kohlenstoffradikalen unter Ausbildung einer C-O-Bindung zu einem Alkoxyamin; bei  $T > 100\text{ °C}$  dissoziiert diese Bindung.

Bei der Durchführung der kontrollierten radikalischen Polymerisation mit *N*-Oxylen gibt es drei unterschiedliche Methoden:

- a) Bildung des Alkoxyamins *in situ* durch Reaktion von Peroxiden oder Diazoverbindungen mit einem Nitroxid
- b) Bildung des Alkoxyamins *in situ* durch Abfangen von Radikalen aus der thermischen Selbstinitiierung durch Nitroxide
- c) Herstellung eines Alkoxyamins und dessen Einsatz als definierter Initiator

Während die ersten Untersuchungen in der NMRP von GEORGES et al. nach Methode a) erfolgten, wird mittlerweile Methode c) favorisiert.<sup>50</sup> Das Alkoxyamin ist dabei ein Monoaddukt, bestehend aus dem Monomer, gegebenenfalls dem Initiator und dem entsprechenden Nitroxid. Die Verwendung dieses unimolekularen Initiators bietet den Vorteil, dass das Verhältnis von Initiator und *N*-Oxyl genau bekannt ist. Die Synthese von Alkoxyaminen erfolgte zuerst durch Erhitzen einer Mischung aus einem konventionellen Initiator, dem *N*-Oxyl und Styrol.<sup>51</sup> Die Ausbeute war mit 30-40 % jedoch gering. Die Verwendung des Jacobsen-Katalysators eröffnete die Möglichkeit,



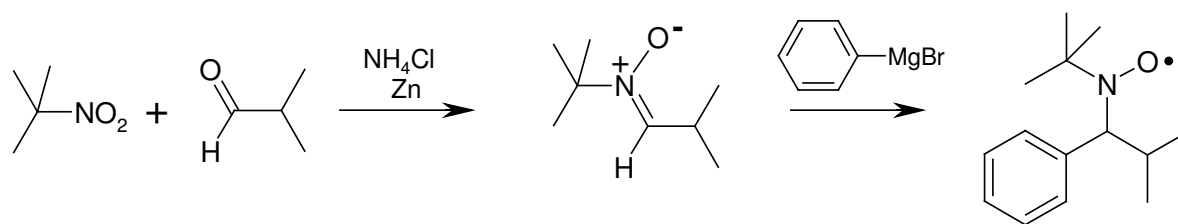


Abb. 2.4: Synthese von 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) nach HAWKER.<sup>64</sup>

### Kinetik der *N*-Oxyl-kontrollierten radikalischen Polymerisation

Kinetische Modelle zur kontrollierten radikalischen Polymerisation mit *N*-Oxylen wurden von FUKUDA et al. und MATYJASZEWSKI et al. entwickelt.<sup>75,76</sup> Dabei wurden neben der reversiblen Spaltung des Polymer-*N*-Oxyl-Addukts (Gleichung 2.16) auch die thermische Selbstinitiiierung, Übertragungsreaktionen sowie die irreversible Spaltung des Alkoxyamins berücksichtigt.

Zwischen der aktiven Polymerkette und dem „schlafenden“ Addukt besteht folgendes Gleichgewicht:



mit der Gleichgewichtskonstanten:

$$K = \frac{k_d}{k_c} \quad (2.17)$$

Für die TEMPO-kontrollierte Styrolpolymerisation konnten die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation und der Kombination,  $k_d$  bzw.  $k_c$ , ermittelt werden.<sup>76</sup> Demnach beträgt  $k_d = 8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und  $k_c = 8 \cdot 10^7 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , so dass sich für die Gleichgewichtskonstante  $K = 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$  ergibt. Das bedeutet, dass freie Polymerradikale nur in sehr geringer Konzentration ( $[P^*] \approx 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ ) vorliegen.

HAWKER et al. konnten anhand von „radical crossover“-Experimenten mit strukturell ähnlichen Alkoxyaminen, von denen eins Hydroxy-Gruppen enthielt, beweisen, dass die Nitroxide zwischen den wachsenden Polymerketten wechseln.<sup>77</sup>

Unter Einbeziehen des Terminierungsgleichgewichts (Gleichung 2.16) ergibt sich für die Abhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von der Radikalkonzentration folgender Ausdruck:

$$R_p = -\frac{dM}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [P_n^*] = k_p \cdot [M] \cdot \frac{K \cdot [P_n - T]}{[T^*]} \quad (2.18)$$

Radikalbildung, Dissoziation, Kombination und irreversible Terminierung beeinflussen die Polymerradikalkonzentration (Gleichung 2.19), während die Terminorkonzentration ausschließlich durch das Gleichgewicht zwischen aktiven Radikalen und „schlafendem“ Addukt bestimmt wird (Gleichung 2.20).

$$\frac{d[P^*]}{dt} = r_i + k_d \cdot [P_n - T] - k_c \cdot [P_n^*] \cdot [T^*] - k_t \cdot [P_n^*]^2 \quad (2.19)$$

mit

$$r_i = R_{th} + R_i \quad (2.20)$$

$$\frac{d[T^*]}{dt} = k_d \cdot [P_n - T] - k_c \cdot [P_n^*] \cdot [T^*] \quad (2.21)$$

Unter Anwendung des Bodensteinschen Stationaritätsprinzip können die Gleichungen 2.19 und 2.21 gleichgesetzt werden. Daraus resultiert für die stationären Terminator- und Polymerradikalkonzentrationen:

$$[P^*] = \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} \quad (2.22)$$

$$[T^*] = \frac{K \cdot [P - T]}{[P^*]} \quad (2.23)$$

Aus Gleichung 2.22 wird ersichtlich, dass die Polymerradikalkonzentration in der kontrollierten radikalischen Polymerisation durch Initiierung und Terminierung bestimmt wird, analog der konventionellen radikalischen Polymerisation. Durch Einsetzen von 2.22 in Gleichung 2.18 ergibt sich die Polymerisationsgeschwindigkeit:

$$R_p = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] = k_p \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} \cdot [M] \quad (2.24)$$

Demzufolge ist die Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Terminators bzw. des Alkoxyamins. Experimentelle Befunde von CATALA et al. bestätigen dies.<sup>78</sup>

Bei Polymerisationen, deren Initiierung nicht thermisch oder durch Zugabe von Initiatoren, sondern ausschließlich durch ein Alkoxyamin erfolgt, ist der „persistent radical effect“ ausschlaggebend.<sup>79</sup> Infolge der Dissoziation von Alkoxyaminen P-T werden P\*- und T\*-Radikale im Verhältnis 1:1 gebildet. Im Verlauf der Polymerisation kommt es zu Abbruchreaktionen zwischen P\*-Radikalen, so dass die Konzentration  $[P^*]$  abnimmt. Aufgrund der fehlenden Initiierung werden keine weiteren P\*-Radikale nachgeliefert, und ein Überschuss an T\* ist die Folge. In diesem Fall kann die zeitliche Abhängigkeit der Radikalkonzentrationen durch die Gleichungen 2.25 und 2.26 beschrieben werden.

$$[P_n^*] = \left( \frac{K \cdot [P-T]_0}{3 \cdot k_t} \right)^{1/3} \cdot t^{-1/3} \quad (2.25)$$

$$[T^*] = \left( 3 \cdot k_t \cdot K^2 \cdot [P-T]_0^2 \right)^{1/3} \cdot t^{1/3} \quad (2.26)$$

Für die Polymerisationsgeschwindigkeit ergibt sich folglich:

$$R_p = k_p \cdot [P_n^*] \cdot [M] = \left( \frac{K \cdot [P-T]_0}{3 \cdot k_t} \right)^{1/3} \cdot t^{-1/3} \cdot [M] \quad (2.27)$$

Da  $R_p$  mit der Zeit abnimmt, kommt die Polymerisation ohne weitere Initiierung zum Erliegen. Dies verdeutlicht, dass die thermische Selbstinitiierung für den Fortlauf der Reaktion entscheidend ist, da sie die Verringerung von  $[P^*]$  infolge von irreversiblen Terminierungen kompensiert. Bei Monomeren, die nur wenig selbstinitiiieren, können Initiatoren, wie z.B. DCP, zugegeben werden, um weiterhin Radikale zu bilden.<sup>80</sup>

### 2.5.1 Kontrollierte radikalische Polymerisation von Methacrylaten

Eine Nebenreaktion, die bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation mit TEMPO von Styrol nur eine untergeordnete Bedeutung hat, tritt bei Methacrylaten in den Vordergrund. Dies ist die bimolekulare Abbruchreaktion zwischen Methacrylat-Radikalen und *N*-Oxylen unter Bildung eines Hydroxylamins, dargestellt in Abbildung 2.5 am Beispiel von MMA.<sup>81,82</sup>

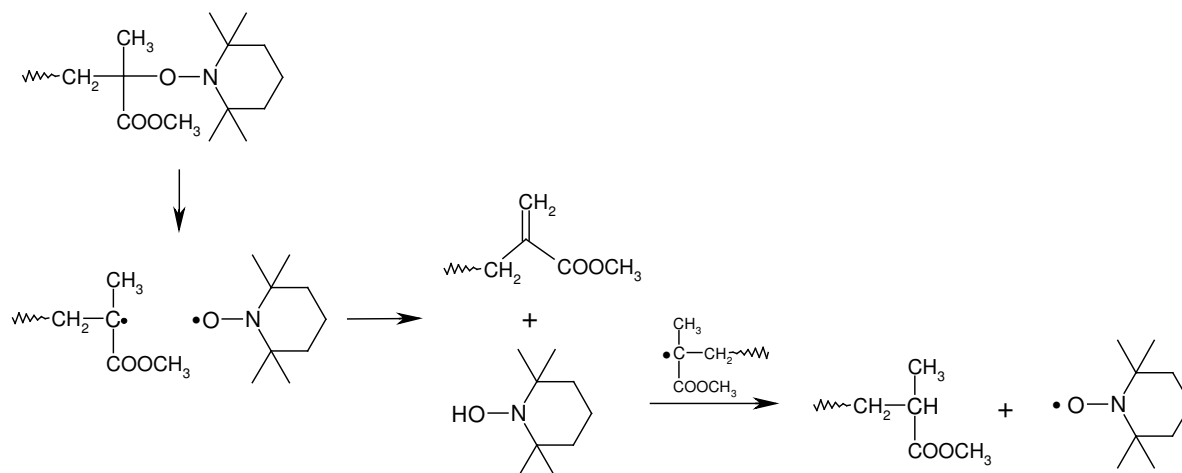


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Abbruchreaktion bei der kontrollierten MMA-Polymerisation mit TEMPO.

Bei dieser Reaktion entstehen ein Polymer mit einer endständigen Doppelbindung, sowie ein Hydroxylamin, das in einer Folgereaktion mit einem zweiten Polymerradikal reagieren kann. Durch erneute Wasserstoffübertragung wird auch diese Polymerkette deaktiviert, wobei sich das *N*-Oxyl zurückbildet. BURGUIERE et al. konnten mittels NMR und MALDI-ToF  $\omega$ -ungesättigte Methacrylatketten nachweisen und damit den Abbruch durch Disproportionierung bestätigen.<sup>81</sup> Da jedoch die Bildung gesättigter Polymerketten nicht festgestellt wurde, bleibt die Folgereaktion des Hydroxylamins möglicherweise aus. In jedem Fall ist mit der Verringerung der Konzentration  $[P^*]$  bei gleich bleibender Konzentration  $[N^*]$  eine erhebliche Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit verbunden (vgl. Gl. 2.24).

Aufgrund der Disproportionierung konnten bei Versuchen zur TEMPO-kontrollierten MMA-Homopolymerisation nur geringe Umsätze erzielt werden.<sup>83</sup> Zudem wiesen die Produkte Polydispersitäten von  $PD > 1,80$  auf. Bei Untersuchungen zur Homopolymerisation von *n*-Butylmethacrylat (BuMA) mit TEMPO sowie zur Copolymerisation mit PS-TEMPO wurde mittels MALDI-ToF (Matrix Assisted Laser

Desorption Ionisation-Time of Flight) nachgewiesen, dass hauptsächlich  $\omega$ -ungesättigte Polymerketten gebildet wurden.<sup>81</sup>

Mit TIPNO wurde zwar ein geeignetes Terminierungsreagenz für die kontrollierte Polymerisation von Acrylaten gefunden, doch in der Methacrylat-Polymerisation erwies es sich als ebenso uneffektiv wie TEMPO.<sup>66</sup>

DETREMBLEUR et al. gelang in Gegenwart einer NO/NO<sub>2</sub>-Mischung die Homopolymerisation von MMA bei T = 60 °C mit AIBN.<sup>84</sup> Bei dieser Reaktion bilden sich *in situ*  $\alpha$ -Nitro- und  $\omega$ -Nitroso-Oligomere, die Nitroxid-Precursor darstellen und die radikalische Polymerisation von Alkylmethacrylaten kontrollieren können. Mit fortschreitender Reaktion war allerdings ein Anstieg der *PD* festzustellen.

Durch die Verwendung von Nitroxiden, die eine Spiro-Struktur beinhalten, konnten MIURA et al. kontrollierte S/MMA-Copolymerisationen durchführen.<sup>71</sup> Dabei wurden bis 70 mol% MMA im Ansatz niedrige Polydispersitäten von *PD* = 1,12-1,38 erzielt.

Entscheidend für einen kontrollierten Polymerisationsverlauf ist das Verhältnis von  $k_d$  zu  $k_c$  (vgl. Gl. 2.17). Nach FISCHER et al. sollte die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante einen Wert von  $k_d \geq 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  aufweisen.<sup>85</sup> Sie untersuchten anhand von Modellverbindungen die Dissoziation von verschiedenen Alkoxyaminen, wobei sowohl die Einflüsse der Struktur des Nitroxides als auch die des Polymerradikals diskutiert wurden. Die ermittelten Daten - Aktivierungsenergien ( $E_A$ ) für die C-O-Bindungsspaltung und Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten - sollten dazu dienen, die Eignung von Alkoxyaminen in der kontrollierten radikalischen Polymerisation abzuschätzen. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tab. 2.1: Experimentell ermittelte Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten von Styrol-, Acrylat- und Methacrylat-Alkoxyaminen, nach Fischer et al.<sup>85</sup> Styrol wird repräsentiert durch PhEt, Acrylate durch *t*BuA und Methacrylate durch *t*BuMA.

	$k_d [\text{s}^{-1}]$		$k_d [\text{s}^{-1}]$
<i>t</i> BuMA-TEMPO	$2,2 \cdot 10^{-2}$	<i>t</i> BuMA-TIPNO	$8,3 \cdot 10^{-2}$
PhEt-TEMPO	$5,2 \cdot 10^{-4}$	PhEt-TIPNO	$3,3 \cdot 10^{-3}$
<i>t</i> BuA-TEMPO	$3,4 \cdot 10^{-5}$	<i>t</i> BuA-TIPNO	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Zwar liegen die  $k_d$ -Werte von PhEt-TEMPO und *t*BuA-TIPNO etwas unterhalb des geforderten Wertes, jedoch werden die TEMPO-kontrollierte Styrolpolymerisation und die TIPNO-kontrollierte BuA-Polymerisation erfolgreich durchgeführt. Entsprechend

den  $k_d$ -Werten sollte sowohl TEMPO als auch TIPNO in der Lage sein, Methacrylat-Polymerisationen zu kontrollieren. Dies verdeutlicht, dass neben  $k_d$  weitere Faktoren die Polymerisation beeinflussen.

Nach wie vor können Methacrylate nur anteilig mittels Copolymerisation kontrolliert polymerisiert werden. Trotz der Vielzahl neuer Nitroxid-Strukturen konnte eine kontrollierte radikalische Homopolymerisation bislang nicht durchgeführt werden. Die Ursache hierfür liegt in dem unverhältnismäßigen Anteil von Abbrüchen durch Disproportionierung.

### 2.5.2 Blockcopolymersynthese

An der Herstellung von Blockcopolymeren besteht großes Interesse, da durch die kovalente Verknüpfung zweier oder auch mehrerer Homopolymere deren Eigenschaften in einem Produkt kombiniert werden können. Sind die zugrunde liegenden Homopolymere unverträglich, so kommt es bei den Blockcopolymeren zu einer Entmischung, die jedoch wegen der Bindung unvollständig bleibt.<sup>32</sup> Je nach Raumbedarf der jeweiligen Blöcke kann eine Mikrophasenseparation auftreten, wobei sich unterschiedliche Morphologien ergeben. Bei Diblockcopolymeren mit gleich großen Blöcken werden Lamellen erhalten, da sich die Polymerketten in Schichten anordnen. Haben die Blöcke sehr unterschiedliche Längen, so bilden die kleineren kugelförmige Domänen in einer Matrix, bestehend aus den größeren Blöcken. Eine Zwischenform stellt die zylindrische Struktur dar.

In Blockcopolymeren lassen sich Eigenschaftskombinationen wie hart/weich oder auch hydrophil/hydrophob vereinigen. Diblockcopolymere können als Verträglichkeitsvermittler fungieren, indem sie einem Blend aus nicht mischbaren Polymeren zugesetzt werden. Voraussetzung ist die Verträglichkeit jeweils eines Blocks mit einer Blendkomponente. Dreiblock- und Multiblockcopolymere sind die Basis für thermoplastische Elastomere, die sich bei Raumtemperatur wie ein Elastomer verhalten und bei höheren Temperaturen wie Thermoplasten verarbeitet und verformt werden können.<sup>86</sup>

Mittels *N*-Oxyl-kontrollierter radikalischer Polymerisation hergestellte Polymere können als so genannte Makroinitiatoren eingesetzt werden, um Blockcopolymere herzustellen.



Makroinitiatoren auf Basis von Styrol und Styrolderivaten wurden in Gegenwart von TEMPO synthetisiert und anschließend mit Monomergemischen, wie z.B. S/BuA, S/BuMA, S/AN, polymerisiert.<sup>71,87-91</sup>

Bei der Blockcopolymerisation von MMA mit einem PS-Makroinitiator konnte kein Molmassenzuwachs verzeichnet werden. Als Ursache wurde das Eintreten der Abbruchreaktion (vgl. Abb. 2.5) nach Anlagerung einer MMA-Einheit angenommen.<sup>83</sup>

Ebenso wurden bei der Blockcopolymerisation von *n*-Butylmethacrylat (BuMA) mit PS-TEMPO überwiegend  $\omega$ -ungesättigte Polymerketten gebildet.<sup>81</sup>

Ein kontrollierter Molmassenzuwachs konnte bei Blockcopolymerisationen von BuMA mit einem mit PhEt-TEMPO synthetisierten PS-Makroinitiator verzeichnet werden.<sup>91</sup> Mit zunehmendem Monomer/Makroinitiator-Verhältnis wurden jedoch steigende *PD*-Werte erhalten. Mittels NMR wurden  $\omega$ -ungesättigte Polymerketten nachgewiesen, deren Anteil mit zunehmendem BuMA-Gehalt im Blockcopolymer wuchs.

Auch mit den neu entwickelten Nitroxiden konnten keine kontrollierten Methacrylat-Blockcopolymerisationen durchgeführt werden.

Demgegenüber besteht mit TIPNO die Möglichkeit, reine BuA-Blöcke zu synthetisieren. HAWKER et al. konnten bei  $T = 123\text{ }^{\circ}\text{C}$  PBuA-*b*-PS herstellen, indem sie einen mit PhEt-TIPNO polymerisierten PBuA-Block mit Styrol umsetzten.<sup>64</sup>

Umgekehrt wurde bei der BuA-Polymerisation mit einem PS-TIPNO-Makroinitiator zur Herstellung von PS-*b*-PBuA festgestellt, dass ein Teil des PS-Blocks nicht umgesetzt wurde.

Dieselbe Beobachtung machten STUDER et al. bei der Synthese von Blockcopolymeren aus BuA und Styrol unter Verwendung eines dem PhEt-TIPNO ähnlichen Alkoxyamins, das anstelle einer *tert.*-Butylgruppe eine 1,1-Diethylpropylgruppe trägt.<sup>67</sup> Der voluminöse Rest am Nitroxid-Stickstoff sollte zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie für die C-O-Bindungsspaltung führen, um so kontrollierte Polymerisationen bei niedrigeren Temperaturen von 90-105 °C zu ermöglichen.

Des Weiteren konnten mit bifunktionellen Alkoxyaminen PS-*b*-PBuA-*b*-PS-Triblockcopolymere synthetisiert werden.<sup>92,93</sup>

## 2.6 Copolymerisation von Donatoren und Acceptoren

Reaktionen von Monomeren mit sehr unterschiedlichen Elektronendichten der beteiligten Doppelbindungen werden als Elektronen-Donor-Acceptor-

Copolymerisation (EDA-Copolymerisation) bezeichnet. Charakteristisch hierfür sind der alternierende Einbau der Monomere sowie ein Maximum der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei einem bestimmten Comonomerenverhältnis. Für den Mechanismus wurden unterschiedliche Modelle entwickelt:

- a) Modell der Anlagerung einzelner Monomere
- b) Charge-Transfer-Modell

Des Weiteren wurde versucht, das Copolymerisationsverhalten durch Kombination beider Theorien zu erklären.

Basierend auf dem Terminalmodell, wird bei a) eine deutliche Bevorzugung des Kreuzwachstumsschrittes gegenüber dem Homowachstum angenommen. Diese resultiert aus den Differenzen der Polaritäten von Monomer und Radikalkettenende. Demzufolge können anhand des  $Q, e$ -Schemas Vorhersagen zur Reaktivität bestimmter EDA-Monomerenpaare getroffen werden. Das Modell der Einzelmonomeranlagerung wird insbesondere durch Untersuchungen von ARNOLD und RÄTZSCH bestätigt.<sup>94-97</sup>

Die Vorstellung, dass zwischen Donor- und Aczeptormolekül ein (partieller) Ladungsaustausch stattfindet, liegt dem Modell b) zugrunde. Die so gebildeten Charge-Transfer-Komplexe (CT-Komplexe) reagieren als Einheit, so dass die Reaktion als Homopolymerisation dieser Komplexe gesehen werden kann.<sup>98,99</sup> In Abbildung 2.6 ist die Bildung eines solchen Komplexes am Beispiel von Styrol und Maleinsäureanhydrid (MSA) dargestellt.

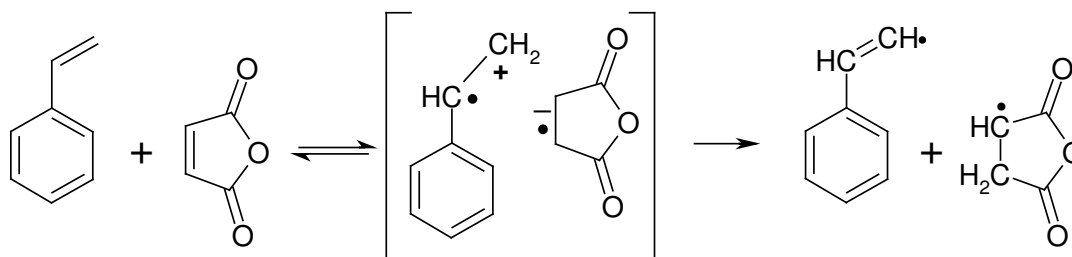


Abb. 2.6: Ausbildung eines CT-Komplexes von Styrol und MSA.

TSUCHIDA et al. erklärten die experimentellen Daten damit, dass bei der EDA-Copolymerisation beide Mechanismen zum Tragen kommen.<sup>100</sup> In diesem Zusammenhang diskutierten sie auch den Einfluss des Lösungsmittels, welches die

Acceptor-Monomere komplexieren und so die Bildung von Monomerkomplexen zurückdrängen kann. Eine Kombination der Modelle wendeten u.a. auch SHAN et al. und SHIROTA et al. an.<sup>101,102</sup> Das von FUJIMORI et al. vorgestellte Comppen-Modell berücksichtigt neben der EDA-Komplexbildung auch Penultimat-Effekte, so dass 16 Wachstumsgleichungen aufgestellt werden können.<sup>103</sup> Die damit vorhergesagten Copolymerzusammensetzungen für das System Styrol/Maleinsäureanhydrid stimmten sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein.

Eine Beteiligung von CT-Komplexen an der EDA-Copolymerisation bezweifelte HALL.<sup>104</sup> Stattdessen soll die Bildung eines Tetramethylen-Intermediats, das je nach Art der Substituenten als Zwitterion oder als Biradikal auftritt, die Initiierung einer ionischen bzw. einer radikalischen Polymerisation bewirken (Abbildung 2.7).

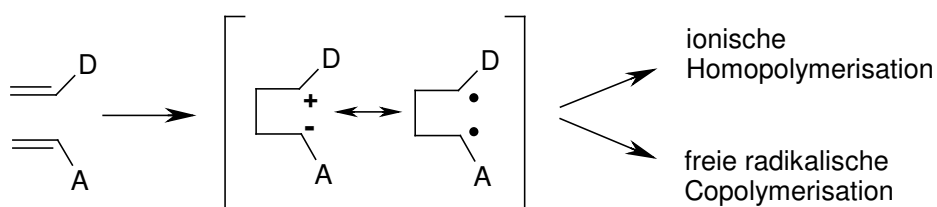


Abb. 2.7: Bildung eines intermediären Tetramethylen-Zwitterions bzw. –Biradikal aus einem Donor- und einem Acceptormonomer; nach HALL.<sup>104</sup>

Untersuchungen von SCHMIDT et al. zeigten, dass das Reaktionsverhalten von Donor/Acceptor-Paarungen stark abhängig vom Lösungsmittel ist.<sup>105</sup> Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit sinkt sowohl mit zunehmender Donorzahl als auch mit ansteigender Dielektrizitätskonstante des Lösemittels. Dies wird damit erklärt, dass Acceptor-Monomere durch Lösemittelmoleküle komplexiert werden und damit für die Polymerisation nicht mehr verfügbar sind. Aus diesem Grund kommt es auch zur Verschiebung des Geschwindigkeitsmaximums hin zu höheren Acceptoranteilen.

Die Donor-Acceptor-Copolymerisation wurde insbesondere an dem System Styrol/Maleinsäureanhydrid (S/MSA) untersucht. SATO et al. konnten mittels ESR nachweisen, dass der Startmechanismus über zwei unterschiedliche Reaktionswege verlaufen kann (Abbildung 2.8).<sup>106</sup>

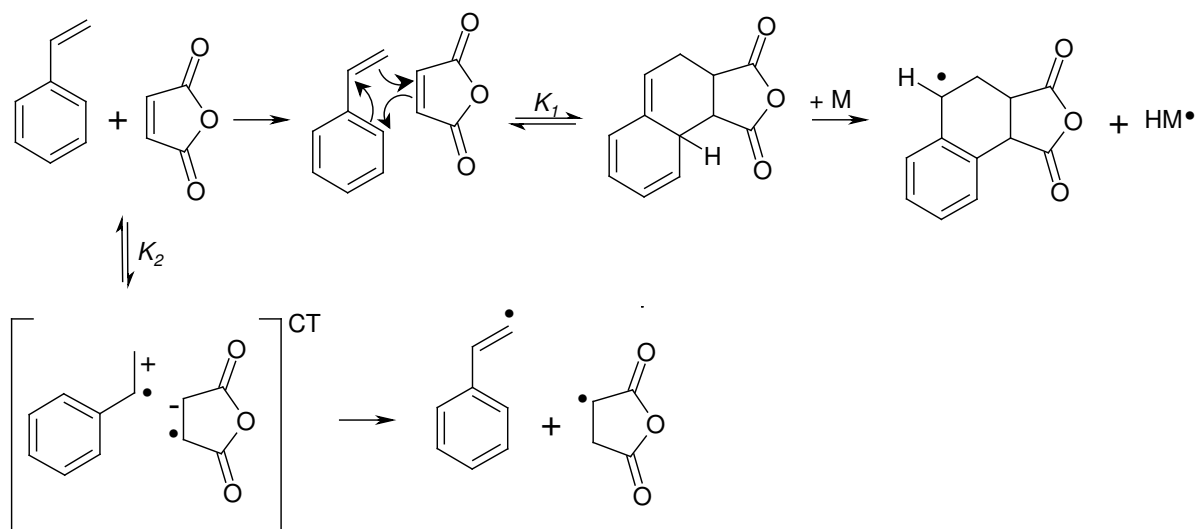


Abb. 2.8: Mögliche Reaktionswege bei der Initiierung der S/MSA-Copolymerisation nach SATO et al.<sup>106</sup>: Diels-Alder-Reaktion zwischen Styrol und MSA und Radikalbildung durch Formierung eines CT-Komplexes.

Nach dem Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion erfolgt eine [4+2]-Cycloaddition, bei der Bicyclo[4.4.0]deca-1,7,9-trien-4,5-dicarbonsäureanhydrid als Intermediat entsteht. Unter Rückbildung des aromatischen Systems erfolgt mit einem Monomer M die Bildung eines Radikals. Durch Ladungsübertragung (charge transfer) vom Donor zum Acceptor entstehen Ionenradikale, aus denen sich die entsprechenden Monomer-radikale bilden. Die Bedeutung der beiden Reaktionswege (Abb. 2.8) für die Initiierung ist abhängig von den Gleichgewichtskonstanten sowie von der Reaktivität des Diels-Alder-Addukts bzw. des CT-Komplexes. Lösungsmittel und Substituenten an den Monomeren haben darauf Einfluss.

In Analogie zum S/MSA-System wurden auch andere Monomerkombinationen hinsichtlich ihres Initiierungs- und Polymerisationsmechanismus untersucht. YANG und OTSU stellten bei Untersuchungen am System S/Citraconsäureanhydrid (CSA) fest, dass die Tendenz, alternierende Copolymere zu bilden, bei S/CSA weniger stark ausgeprägt ist als bei S/MSA.<sup>107</sup> Dies konnte mit dem Penultimatmodell erklärt werden, wonach die Reaktion von CSA mit einer Radikalkette R-S-S\* sechsmal schneller verläuft als mit R-CSA-S\*, da die  $\alpha$ -Methylgruppe des Anhydrids sterisch hindernd wirkt. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die CT-Komplexbildungskonstante von S/CSA wesentlich kleiner ist als die von S/MSA, so dass ein solcher Komplex von untergeordneter Bedeutung bei der Copolymerisation ist.

NAGAI et al. fanden beim Vergleich der Reaktionen von 1,3-Cyclohexadien (CHD) mit MSA, CSA und Dimethylmaleinsäureanhydrid eine Abhängigkeit der Copolymerbildung von der Formierung eines Cycloadduktes über den Diels-Alder-Mechanismus.<sup>108</sup> Im Gegensatz zu MSA, das mit CHD einen festen Komplex bildet, ist die Komplexbildung bei CSA/CHD wegen der  $\alpha$ -Methylgruppe lockerer und ermöglicht dadurch Radikalbildung und Copolymerisation. Bei Dimethylmaleinsäureanhydrid verhindern die Methylgruppen eine Komplexbildung und damit die Copolymerisation mit CHD.

Copolymerisationen von Styrol mit substituierten Maleimiden wurden ebenfalls intensiv untersucht.<sup>109-112</sup> Im Vergleich zu MSA haben sie eine geringere Acceptorstärke. Untersuchungen von BUTZ et al. zufolge kommt es auch bei S/N-subst. Maleimid-Systemen zur Selbstinitiation nach dem Diels-Alder-Mechanismus (vgl. Abb. 2.8).<sup>58</sup> JANOVIĆ et al. stellten bei der Copolymerisation von Styrol mit *N*-4-Bromphenylmaleimid die Beteiligung eines Charge-Transfer-Komplexes fest.<sup>113</sup>

## 2.7 Polymerisation in Emulsion

### 2.7.1 Konventionelle Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation (EP) hat gegenüber anderen Polymerisationsverfahren zahlreiche Vorteile und bietet sich damit insbesondere für industrielle Anwendungen an. Bei hoher Polymerisationsgeschwindigkeit werden Polymere mit großer molarer Masse und enger Molmassenverteilung gebildet. Die geringe Viskosität des Reaktionsgemischs bleibt auch bei hohen Umätzen erhalten, und die entstehende Polymerisationswärme kann leicht abgeführt werden. Das Produkt ist ein Latex und kann als solcher direkt weiter verwendet werden. Nachteilig ist die Verunreinigung des Polymers durch Emulgatoren und andere Hilfsmittel.

Generell können zwei Arten der EP unterschieden werden: Öl-in-Wasser (o/w) und Wasser-in-Öl (w/o), je nachdem, welches Medium die dispergierte Phase und welches die kontinuierliche Phase darstellt. Die Bestandteile einer (o/w)-Emulsion sind ein oder mehrere Monomere, Wasser, Emulgator und Initiator. Emulgatoren sind oberflächenaktive Substanzen mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, z.B. Natriumdodecylsulfat (SDS). Sie formieren sich in Wasser zu

Micellen, in die das hydrophobe Monomer diffundiert. Als Initiatoren werden wasserlösliche Peroxide, beispielsweise Kaliumperoxodisulfat  $K_2S_2O_8$ , verwendet.

Der Verlauf der EP lässt sich in drei Intervalle unterteilen:

- 1) Initiierung durch thermischen Zerfall des Initiators in der wässrigen Phase  
 $\Rightarrow$  Partikelbildung  $\Rightarrow$  Zunahme von  $R_p$
- 2) konstante Partikelanzahl, Polymerisation in den einzelnen Partikeln, separate Monomerphase (Monomertröpfchen)  $\Rightarrow R_p$  konstant
- 3) Verschwinden der Monomertröpfchen infolge des Monomerverbrauchs  
 $\Rightarrow$  Abnahme von  $R_p$

Der Mechanismus der Partikelbildung ist noch nicht vollständig geklärt. Es gibt hierzu unterschiedliche Theorien. Nach HARKINS erfolgt oberhalb einer bestimmten Konzentration an Emulgator, der sogenannten kritischen Micellenkonzentration (CMC), die Bildung von Micellen.<sup>114</sup> In diese dringen Radikale ein und führen zur Polymerisation der darin enthaltenen Monomere. Auf dieser Vorstellung basiert das SMITH-EWART-Modell, mit dem die Styrolpolymerisation in Emulsion sehr gut beschrieben werden konnte.<sup>115</sup> Andere Monomersysteme zeigten jedoch Abweichungen, für die die HUFT-Theorie (nach HANSEN, UGELSTAD, FITCH und TSAI) eine Erklärung lieferte.<sup>116</sup> Demzufolge bilden sich in der wässrigen Phase oligomere Radikale, welche ab einer kritischen Größe ausfallen und somit selbst Partikel bilden. Als Gegensatz zur micellaren Partikelbildung wird dieser Vorgang als homogene Partikelbildung bezeichnet. FEENEY et al. erweiterten diese Theorie durch das Einbeziehen der Koagulation neu gebildeter Partikel, der koagulativen Partikelbildung.<sup>117</sup> Aufgrund der homogenen Formation von Partikeln kommt es auch in Systemen mit geringer Emulgatorkonzentration ( $< CMC$ ) und ohne Emulgator zur Polymerisation.

Die Polymerisation findet hauptsächlich in den Partikeln statt, so dass für die Polymerisationsgeschwindigkeit gilt:

$$R_p = \frac{k_p \cdot n_{av} \cdot [M] \cdot N}{N_A} \quad (2.28)$$

Die Anzahl der Partikel  $N$  ist von Faktoren wie Monomertyp, Wasserlöslichkeit von Monomeren und Initiator sowie Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten abhängig. Die mittlere Anzahl der Radikale pro Partikel  $n_{av}$  wird durch drei Prozesse beeinflusst:

- Absorption von Radikalen aus der wässrigen Phase in die Partikel
- Desorption von Radikalen aus den Partikeln
- bimolekulare Terminierung von Radikalen

Die Molmassenverteilung des Produkts einer EP wird bestimmt durch den Eintritt eines Radikals in ein Partikel, durch Wachstum und Abbruch. Die zum Eintritt in die Latexpartikel erforderliche kritische Länge verschiedener Monomer- bzw. Oligomerradikale – sogenannter Z-mere -, wurde von DONG et al. ermittelt.<sup>118</sup> Demzufolge bestehen die Z-mere bei EHA aus einer, bei BuA und S aus zwei Monomereinheiten und bei MMA, welches polarer und somit besser wasserlöslich ist, aus vier Einheiten. Die Angaben beziehen sich auf Polymerisationen, die mit Peroxodisulfat gestartet wurden; die Initiatorgruppe wurde in die Berechnungen miteinbezogen. Das Wachstum einer Polymerkette wird durch Abbruchreaktionen - Disproportionierung oder Kombination - gestoppt, sowie durch Übertragung der Radikalfunktion, z.B. auf Monomer, Emulgator, Initiator oder Transferreagenz. Die Übertragung auf ein Monomer hat dabei eine besondere Bedeutung, denn hierdurch entsteht ein kleines Radikal, welches das Partikel verlassen und eine neue Kette starten kann.

Zur Beschreibung der Kinetik von Copolymerisationen in Emulsion findet sowohl das Terminal-Modell als auch das Penultimat-Modell Anwendung. Zusätzlich muss der Monomerverteilung in den beiden Phasen Rechnung getragen werden. So bestimmt die Konzentration der Monomere in den Partikeln die Geschwindigkeit der Polymerisation, während das Monomerverhältnis in den Partikeln ausschlaggebend für die Copolymerzusammensetzung ist. Infolge unterschiedlicher Wasserlöslichkeiten kann das Verhältnis der Monomere in den Partikeln von der Ausgangszusammensetzung abweichen. Dies kann bei höheren Umsätzen eine Veränderung der Copolymerzusammensetzung verursachen, einen sogenannten „composition drift“. Die Produkte weisen Inhomogenitäten auf, die auch ihre Eigenschaften beeinflussen können.

Eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der EP kann über eine Erhöhung der Partikelanzahl  $N$  erzielt werden. In der Praxis wird dies in Mini- und Mikroemulsionen realisiert. Die Unterscheidung erfolgt dabei anhand der Größe der Monomertröpfchen. In der konventionellen EP beträgt diese 0,3-10  $\mu\text{m}$  im Durchmesser, in der Mini-EP liegt sie bei 0,05-0,2  $\mu\text{m}$  und in der Mikro-EP unterhalb von 20 nm. Um die Monomerphase so fein zu dispergieren, sind eine starke Vermischung und eine erhöhte Menge an Emulgator erforderlich. Es wird vermutet, dass bei der Mini-EP die Monomertröpfchen den Reaktionsort darstellen, im Gegensatz zur konventionellen EP, bei der die Polymerisation in den Micellen stattfindet.<sup>119</sup> Allerdings wird nur ein geringer Teil der Tröpfchen initiiert, so dass die übrigen Monomertröpfchen wie bei der konventionellen EP als Monomerreservoir dienen. Im Falle der Mikro-EP erfolgt die Polymerisation ausschließlich in den Monomertröpfchen, von denen ebenfalls nur ein Teil initiiert wird.

### 2.7.2 *Emulsionspolymerisation mit Ultraschall*

Ultraschall kann genutzt werden, um bei Polymerisationen in Emulsion den Vorgang des Emulgierens zu unterstützen. Das Einbringen von Ultraschall in ein zweiphasiges System führt dazu, dass sich hauptsächlich in der niedriger viskosen Phase Kavitationsblasen ausbilden.<sup>2</sup> In der Nähe der Phasengrenze sind diese Blasen stark deformiert. Bei der Implosion entsteht ein Flüssigkeitsstrahl, der mit hoher Geschwindigkeit auf die Grenzfläche prallt. Dadurch strömen Tröpfchen des einen Mediums in das andere, so dass es zu einer Vermischung der beiden Phasen kommt. In der Praxis ist es oft von Vorteil, durch Rühren eine grobe Prä-Emulsion zu erzeugen und dann mit der Beschallung zu beginnen. Mit Hilfe von Ultraschall können Emulsionen hergestellt werden, in der die dispergierten Partikel Durchmesser von 100 nm und weniger haben.<sup>120</sup>

BIGGS und GRIESER stellten fest, dass die EP mit Ultraschall der Mikroemulsion nahe kommt, wobei allerdings eine wesentlich geringere Menge an Emulgator benötigt wird.<sup>121</sup> Des Weiteren wurde beobachtet, dass EP mit Ultraschall bei niedrigen Initiatorkonzentrationen und selbst ohne Initiator mit hoher Geschwindigkeit verlaufen. Dies konnten CHOU und STOFFER auf die Bildung von Radikalen infolge des Zerfalls von Emulgatormolekülen zurückführen.<sup>122-124</sup> Ob dies thermische oder mechanische Ursachen hat, wurde nicht geklärt. Hingegen gingen OOI und BIGGS



davon aus, dass infolge der extremen Bedingungen von Temperatur und Druck beim Kollaps der Kavitationsblasen die darin dampfförmig vorliegenden Wasser- und Monomermoleküle gespalten werden.<sup>125</sup> Die so gebildeten Radikale werden in die umgebende Flüssigkeit geschleudert, wo sie hauptsächlich untereinander kombinieren, zum Teil aber auch mit anderen Molekülen, wie Monomer und Lösungsmittel, reagieren. Andere Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet führten die Radikalbildung durch Ultraschall sowohl auf die Spaltung von Wasser und Monomer als auch von Emulgatormolekülen zurück.<sup>126-129</sup>

Aufgrund der Tatsache, dass kein Initiator und nur wenig Emulgator erforderlich ist, stellt dieses Verfahren eine Alternative dar, insbesondere wenn diese Substanzen die Produkteigenschaften beeinträchtigen.

OOI und BIGGS kamen bei der Untersuchung der US-Emulsionspolymerisation von Styrol ohne zusätzlichen Initiator zu folgenden Ergebnissen:<sup>125</sup>

- es findet eine kontinuierliche Partikelbildung statt  $\Rightarrow$  Erhöhung der Partikelzahl  $N \Rightarrow$  Anstieg von  $R_p$
- effektive Zerteilung der Monomerphase in sehr kleine Monomertröpfchen  $\Rightarrow$  Erhöhung ihrer Gesamtoberfläche  $\Rightarrow$  Erhöhung der Wahrscheinlichkeit, dass Radikale durch Monomertröpfchen absorbiert werden
- kontinuierlicher, hoher Radikalfluss  $\Rightarrow$  Ausbleiben des Monomertransfers zu Primärpartikeln
- Erhöhung der Emulgatorkonzentration  $\Rightarrow$  Stabilisierung der Monomertröpfchen  $\Rightarrow$  Erhöhung der Wahrscheinlichkeit, Radikale zu absorbieren
- erhöhter Dampfdruck z.B. von Monomeren  $\Rightarrow$  Zunahme der Dampfmenge in den Kavitationsblasen  $\Rightarrow$  Dämpfung des Blasenkollaps  $\Rightarrow$  Abnahme der Radikalbildung  $\Rightarrow$  Abnahme von  $R_p$

Im Zusammenhang mit der Beobachtung, dass bei US-Emulsionspolymerisationen das mittlere Intervall mit  $R_p = \text{const.}$  fehlt, ließen die Punkte 2 und 3 darauf schließen, dass die Monomertröpfchen den Ort der Polymerisation darstellen.

Weitere Resultate aus Arbeiten von CHOU und STOFFER waren:<sup>122,123</sup>

- lokale Erhöhung der Temperatur infolge der Kavitation  $\Rightarrow$  Anstieg von  $R_p$
- ohne Gaseinleitung ist die maximale Temperatur beim Kollaps der Kavitationsblasen so hoch, dass es zur Pyrolyse kommt

Ergänzend zu den oben genannten Faktoren, die die EP beschleunigen, ist noch die Erzeugung von Makroradikalen infolge des Polymerabbaus durch Ultraschall zu nennen. Hierdurch wird die Gesamtradikalkonzentration und somit  $R_p$  erhöht. Des Weiteren hat die Ultraschallung den Effekt, dass durch die intensive Durchmischung die Koagulation von Polymerpartikeln verhindert wird. Ein zu starker Ultraschalleintrag kann jedoch das Gegenteil bewirken. Es wurde in diesem Zusammenhang festgestellt, dass es eine optimale Ultraschall-Intensität gibt.<sup>124</sup>

In der Literatur sind hauptsächlich Anwendungen von Ultraschall bei Homopolymerisationen von S, MMA und BuA in Emulsion zu finden.<sup>126-129</sup> HUANG et al. untersuchten die S/BuA-Copolymerisation, wobei Ultraschall jedoch nur zu Beginn der Reaktion für maximal 6 min zur Herstellung der Miniemulsion eingesetzt wurde.<sup>130</sup> Zunehmende Bedeutung erlangt Ultraschall bei der Herstellung organisch-anorganischer Komposite. Die Tröpfchen, die i.A. Durchmesser zwischen 30-500 nm haben, können als Nanoreaktoren fungieren.<sup>120</sup> Diese Methode ermöglicht die Synthese von Hybridpartikeln, bestehend aus polymeren und anorganischen Komponenten, Einkapselungsprodukte und vielem mehr. WANG et al. stellten so Kompositlatizes aus Butylacrylat und  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{TiO}_2$  her und konnten mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) die Nanostrukturen nachweisen.<sup>131,132</sup>

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Verwendete Substanzen

#### Monomere:

##### **Styrol (S)**

$M = 104,15 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 145\text{-}146 \text{ }^\circ\text{C}$   
Reinigung: Vakuumdestillation

##### **Methylmethacrylat (MMA)**

$M = 100,12 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 100 \text{ }^\circ\text{C}$   
Reinigung: Vakuumdestillation

##### **n-Butylmethacrylat (BuMA)**

$M = 142,20 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 163 \text{ }^\circ\text{C}$   
Reinigung: Vakuumdestillation

##### **n-Butylacrylat (BuA)**

$M = 128,17 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 147\text{-}148 \text{ }^\circ\text{C}$   
Reinigung: Vakuumdestillation

##### **2-Ethylhexylacrylat (EHA)**

$M = 184,28 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 229 \text{ }^\circ\text{C}$   
Reinigung: Vakuumdestillation

##### **Acrylnitril (AN)**

$M = 53,06 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 77 \text{ }^\circ\text{C}$   
Reinigung: Vakuumdestillation

##### **Ethoxyethylacrylat (EOEA)**

$M = 144,17 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 78 \text{ }^\circ\text{C} / 23 \text{ mm}$   
Reinigung: Vakuumdestillation

##### **Isobornylacrylat (iBoA)**

$M = 208,0 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 120 \text{ }^\circ\text{C} / 15 \text{ mm}$   
Reinigung: Vakuumdestillation

##### **Maleinsäureanhydrid (MSA)**

$M = 98,06 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 51\text{-}53 \text{ }^\circ\text{C}$

##### **Citraconsäureanhydrid (CSA)**

$M = 112,09 \text{ g/mol}$

##### **Itaconsäureanhydrid (ISA)**

$M = 112,09 \text{ g/mol}$

##### **N-Ethylmaleimid (NEMI)**

$M = 125,13 \text{ g/mol}$

##### **N-Phenylmaleimid (NPI)**

$M = 173,17 \text{ g/mol}$   
Reinigung: Umkristallisation in Methanol

##### **N-Benzylmaleimid NBzMI)**

$M = 187,20 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 69\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$

##### **Isopren (IP)**

$M = 68,12 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 34 \text{ }^\circ\text{C}$

##### **2,3-Dimethylbutadien (DMB)**

$M = 82,14 \text{ g/mol}$ ;  $K_p = 68\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$

##### **Acenaphthylen (Ace)**

$M = 152,18 \text{ g/mol}$ ;  $F_p = 90 \text{ }^\circ\text{C}$

#### Polymere:

##### **Polymethylmethacrylat (PMMA)**

**PMMA 1:**  $M_n = 196.900 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 2,31$   
**PMMA 2:**  $M_n = 343.000 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 2,77$   
**PMMA 3:**  $M_n \approx 1.500.000 \text{ g/mol}$

##### **Polybutylmethacrylat (PBuMA)**

**PBuMA 1:**  $M_n = 231.400 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,78$   
**PBuMA 2:**  $M_n = 535.300 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,91$   
**PBuMA 3:**  $M_n = 847.200 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,78$

##### **Poly(methylmethacrylat-co-butylmethacrylat) (P(MMA/BuA))**

**P(MMA/BuA) 1:**  $M_n = 156.900 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,69$   
**P(MMA/BuA) 2:**  $M_n = 307.600 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,64$

##### **Poly(methylmethacrylat-co-ethylhexylacrylat) (P(MMA/EHA))**

**P(MMA/EHA) 1:**  $M_n = 166.900 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 2,39$   
**P(MMA/EHA) 2:**  $M_n = 228.200 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,83$

**Polyvinylchlorid (PVC)** $M_n = 114.300 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,82$ **Poly(methylmethacrylat-*co*-acrylnitril)  
(P(MMA/AN))** $M_n = 168.500 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,60$ **Poly(styrol-*co*-N-ethylmaleimid  
(P(S/NEMI))** $M_n = 85400 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 10,31$ **N-Oxyle:****2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-Oxyl  
(TEMPO)** $M = 156,25 \text{ g/mol}$ ; Fp = 36-39 °C**2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl  
(TIPNO)** $M = 220,34 \text{ g/mol}$ ; Fp = 37-40 °C**4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-  
N-Oxyl (OH-TEMPO)** $M = 172,25 \text{ g/mol}$ ; Fp = 31 °C**2,2,5-Trimethyl-4-isopropyl-3-azahexan-3-  
oxyl (BIPNO)** $M = 186,32 \text{ g/mol}$ ; Fp = 35-38 °C**Initiator:****Dicumylperoxid (DCP)** $M = 270,37 \text{ g/mol}$ ; Fp = 39-41 °C**3.2 Bestimmung der eingetragenen Ultraschall-Leistung**

Die in dieser Arbeit verwendeten Ultraschall-Prozessoren sind nachfolgend aufgeführt:

	<i>UP 200 S</i> <i>Fa. Dr. Hielscher</i>	<i>VCX 500</i> <i>Sonics and Materials</i>
<i>Festfrequenz</i>	24 kHz	24 kHz
<i>Maximalleistung</i>	200 W	500 W
<i>Durchmesser</i>	14 mm	13 mm
<i>der Sonotroden</i>		19 mm

Die Ultraschall-Leistung ist über die Amplitude (20-100 %) regelbar.

Da die Schallenergie zu einem großen Teil in thermische Energie umgewandelt wird, ist es möglich, den Betrag der eingestrahnten Energie kalorimetrisch zu bestimmen.<sup>133</sup>

Hierzu wurde die zeitliche Temperaturänderung beim Einbringen von Ultraschall in ein Fluid verfolgt. Um den Energieeintrag zu ermitteln, ist eine Extrapolation auf  $t = 0$  erforderlich, da in diesem Fall die Energieabgabe an Reaktorwand und Umgebung

vernachlässigt werden kann. Der Energieeintrag lässt sich nach Gleichung 3.1 berechnen.

$$P = Q|_{t=0} = c_{p,L} * m_L * \frac{dT}{dt}|_{t=0} \quad (3.1)$$

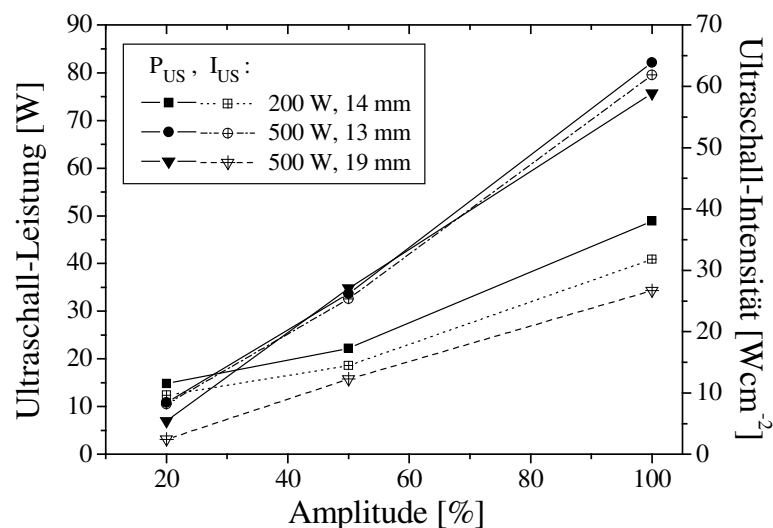
Die Schallintensität ergibt sich dann aus dem Quotienten

$$I_{US} = \frac{P}{A_{sono}} \quad (3.2)$$

mit der Stirnfläche der Sonotrode  $A_{Sono}$ .

Die Leistungbestimmungen erfolgten in Toluol. Die erhaltenen Werte dienen hauptsächlich dazu, die mit unterschiedlichen Ultraschall-Einstellungen durchgeführte Abbauprobversuche in Kapitel 4.1.2 untereinander zu vergleichen. Für die beiden verwendeten Ultraschallgeräte wurden die Leistungseinträge in Abhängigkeit der Amplitude und des Sonotrodendurchmessers ermittelt. Diese sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

*Abb. 3.1:  
Kalorimetrisch  
bestimmte Ultra-  
schall-Leistungen  
und –Intensitäten in  
Abhängigkeit der  
eingestellten  
Amplitude für die  
verwendeten Ultra-  
schall-Prozessoren.*



Aufgrund der Wärmeentwicklung infolge der Ultraschalleinstrahlung wurden die Geräteparameter so gewählt, dass eine konstante Temperatur über die Dauer des Abbauprobversuchs gewährleistet ist (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Standardeinstellungen für die Abbauversuche.

	<i>Amplitude [%]</i>	$P_{US} [W]$	$I_{US} [Wcm^{-2}]$
200 W, 14 mm	100	49	32
500 W, 13 mm	80	63	48
500 W, 19 mm	50	35	12

### 3.3 Durchführung der Abbauversuche

Die Abbauversuche erfolgten in einem Doppelwandglasreaktor mit Außenkühlung, wahlweise mit dem Prozessor UP 200 S (Fa. DR. HIELSCHER) oder VCX 500 (SONICS AND MATERIALS). Vor Reaktionsbeginn wurde die Reaktionslösung 30 Minuten lang mit Stickstoff gespült, während des Experiments wurde ein leichter Stickstoffstrom eingeleitet. Der Eintrag des Ultraschalls erfolgte mittels einer Titansonotrode. Die Zeitnahme erfolgte ab dem Einschalten des Ultraschallgerätes. Zur Aufarbeitung wurden die Proben im zehnfachen Überschuss an Methanol ausgefällt, abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### 3.4 Durchführung der Polymerisationen

#### 3.4.1 Makroinitiator-Polymerisationen

Die Umsetzungen der sonochemisch hergestellten Makroinitiatoren wurden in Ampullen durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde zuvor 30 min mit Stickstoff gespült. In einem Heizblock wurden die Ampullen sofort auf die Reaktionstemperatur gebracht. Zur Aufarbeitung wurden die Lösungen bei Bedarf verdünnt, die Polymere im zehnfachen Überschuss an Methanol ausgefällt, abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### 3.4.2 Donor-Acceptor-Copolymerisationen

Die Copolymerisationen mit Ultraschall-Einwirkung wurden in einem Doppelwandglasreaktor mit Außenkühlung durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde vor Reaktionsbeginn 30 min lang mit Stickstoff gespült, während des Versuchs wurde ein leichter Stickstoffstrom eingeleitet. Es wurde der Ultraschallprozessor UP 200 S

(Fa. DR. HIELSCHER), 100 % Amplitude, 14 mm Sonotrode, verwendet. Proben wurden mit einer Glasspritze entnommen, gegebenenfalls verdünnt und die Polymere in Methanol ausgefällt.

Copolymerisationen ohne Ultraschall wurden in Ampullen durchgeführt.

### **3.4.3 Emulsionspolymerisationen**

Die Emulsionspolymerisationen mit Ultraschall erfolgten in einem thermostatisierten Doppelwandglasreaktor unter Verwendung des Ultraschallprozessors UP 200 S (Fa. DR. HIELSCHER) mit 50 % Amplitude, 14 mm Sonotrode. Zur Herstellung einer Prä-Emulsion wurde eine wässrige Lösung des Emulgators in bidestilliertes, entgastetes Wasser gegeben und unter Rühren und Einleiten von Stickstoff die Monomere zugefügt. Nach dem Überführen der Prä-Emulsion in den temperierten Reaktor wurde die Reaktion durch Einschalten des Ultraschall-Prozessors sofort gestartet. Zur Aufarbeitung wurde die Emulsion in Methanol ausgefällt. Bei der EOEA-Homopolymerisation und der Copolymerisation S/EOEA 10/90 wurde Petrolether als Fällungsmittel verwendet, bei der Copolymerisation MMA/EOEA 10/90 *n*-Hexan.

Bei Emulsionspolymerisationen ohne Beschallung wurde ein KPG-Rührer verwendet.

## **3.5 Synthese von 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) und 2,2,5-Trimethyl-4-isopropyl-3-azahexan-3-oxyl (BIPNO)**

Das Nitron (vgl. a) und TIPNO (vgl. b) wurden nach einer Vorschrift von BRASLAU et al. hergestellt.<sup>64</sup> Bei BIPNO (vgl. c) handelt es sich um ein in unserem Arbeitskreis erstmalig synthetisiertes Nitroxid.

### **a) *N*-tert.-Butyl- $\alpha$ -isopropylnitron**

In einer Mischung aus 500 mL Wasser und 250 mL Diethylether werden 242 mmol *tert.*-Nitrobutan, 242 mmol Isobutyraldehyd und 280 mmol NH<sub>4</sub>Cl gelöst. Bei 0 °C wird unter Rühren 1 mol Zinkpulver portionsweise über 1 h zugefügt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht in einem Eisbad gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und dreimal mit 150 mL Methanol gewaschen. Das Filtrat wird mit 4 x 250 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 300 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt

eine farblose Flüssigkeit, die bereits bei Raumtemperatur eine leichte Kristallbildung zeigt. Ausbeute: 34,7 g (86 %).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,11 (d, 6H), 1,48 (s, 9H), 3,18 (m, 1H), 6,63 (d, 1H).

#### **b) 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO)**

Unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre werden zu einer Mischung von 500 mmol Magnesiumspäne in 84 mL abs. Diethylether unter Rühren 500 mmol Brombenzol in 84 mL abs. Diethylether zugetropft. Es wird unter Rückfluss gekocht, bis sich das Magnesium nahezu vollständig gelöst hat. Nitron a) wird in 209 mL abs. THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wird die Phenylmagnesiumbromid-Lösung langsam zugetropft. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Kühlung mit 42 mL gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und 125 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 150 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das als Rohprodukt erhaltene Hydroxylamin wird oxidiert, indem es mit 1,93 g  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in einer Mischung aus 840 mL Methanol und 63 mL konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  gelöst wird. Die Lösung wird mit Luft gespült, wobei sie sich nach ca. 20 min von hellgelb nach dunkelblau verfärbt, und danach am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird in 850 mL Chloroform gelöst und mit 210 mL konz.  $\text{NaHSO}_4$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mehrmals mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Es wird ein orangefarbenes Öl (62 g) gewonnen, das säulenchromatographisch (PE/EE 20:1 bzw. PE) gereinigt wird. Ausbeute: 35 %.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  unter Zugabe von Pentafluorphenylhydrazin):  $\delta$  0,58 (d, 3H), 0,92 (s, 9H), 1,1,3 (d, 3H), 2,28 (m, 1H), 3,38 (d, 1H), 7,25-7,60 (m, 5H).

#### **c) 2,2,5-Trimethyl-4-isopropyl-3-azahexan-3-oxyl (BIPNO)**

Die Herstellung dieses Nitroxids erfolgt analog der TIPNO-Synthese. Dabei wird bei der Grignard-Reaktion Brompropan anstelle von Brombenzol verwendet. Das schließlich erhaltene orangefarbene Öl (50 g) wird mittels Säulenchromatographie (PE/EE 20:1 bzw. PE) gereinigt. Ausbeute: 15 g (39 %).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  unter Zugabe von Pentafluorphenylhydrazin):  $\delta$  1,08 (d, 6H), 1,48 (s, 9H), 3,16 (m,



<sup>1</sup>H), 6,61 (d, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub> unter Zugabe von Pentafluorphenylhydrazin): δ 23,51; 28,54; 30,83; 60,75; 69,11.

### 3.6 Analytik

#### Umsatzbestimmung (Polymerisation)

Umsatzbestimmungen bei den Polymerisationen erfolgten mittels Gravimetrie. Die im Verlauf der Reaktion entnommenen Proben (m<sub>Probe</sub>) wurden ausgefällt und getrocknet (m<sub>Polymer</sub>). Zur Berechnung des Umsatzes wurde Gleichung 3.1 angewendet, im Falle der Makroinitiator-Polymerisationen Gleichung 3.2.

$$X = \frac{m_{\text{Ansatz}} \cdot m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{Probe}} \cdot m_{\text{Monomere im Ansatz}}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

$$X = \frac{\left( m_{\text{Polymer}} \cdot \frac{m_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Monomere im Ansatz}}} \right) - m_{\text{MI im Ansatz}}}{m_{\text{Monomere im Ansatz}}} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

#### Umsatzbestimmung (Abbau)

Beim Polymerabbau durch Ultraschall entstehen kürzerkettige Moleküle, die Abspaltung von Monomereinheiten bzw. der Abbau bis zum Monomer ist jedoch ausgeschlossen, d. h. die Polymermasse bleibt konstant. Unter dieser Voraussetzung ist eine Umsatzbestimmung anhand der Differenzbildung der normierten Molmassenverteilungen (MMV) möglich.<sup>134</sup> Durch Integration der resultierenden Verteilungskurve wird der Anteil der neu entstandenen Kettenlängen ermittelt. Die Differenz zwischen den Verteilungskurven einer nach der Beschallungsdauer  $t_{\text{US}}$  entnommenen Probe und der des Edukts ergibt den Umsatz in diesem Zeitintervall (Gleichung 3.4).

$$A(\text{MMV}, t_{\text{US}}) - A(\text{MMV}, t_0) = A(\text{MMV}, \Delta t) \xrightarrow{\cdot 100\%} X(\text{US}) \quad (3.4)$$

#### Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen erfolgte mit Geräten der Firmen WATERS und KNAUER. Hierzu wurden die Proben mit einer Konzentration von 2 g/L in Tetrahydrofuran gelöst. Die Messungen erfolgten mit einem Injektionsvolumen von

100  $\mu\text{L}$  und einer Flussrate von 1 ml/min bei 25 °C (KNAUER) bzw. 35 °C (WATERS 150-CV). Abgestimmt auf die zu untersuchenden Molmassenbereiche wurden Styragel-Säulenkombinationen (HT 3, HT 4, HT 5) bzw. ein Styragel-Säulensatz (PSS SDV, 5  $\mu$ , 1000 A, 10000 A) in Kombination mit einer Nucleogel-Säule (GPC 106-10, Macherey-Nagel) verwendet wurden. Die Detektion erfolgte mit einem Differential-Refraktiometer und gegebenenfalls zusätzlich mit einem UV/Vis-Detektor. Zur Auswertung wurden Polystyrol- bzw. Polymethylmethacrylat-Standards verwendet. Aus den Molmassenverteilungskurven wurden die zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen  $M_n$ ,  $M_w$  sowie die Polydispersität  $PD$  bestimmt.

### Elementaranalyse

Copolymere wurden durch Sauerstoff- bzw. Stickstoffanalysen auf ihre Zusammensetzung untersucht. Hierbei wurde das Gerät Vario-El der Firma ELEMENTAR-ANALYSENSYSTEME GmbH eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgte mit Benzoesäure und Acetanilid. Für jede der Proben wurde 3 Messungen durchgeführt und daraus der Mittelwert gebildet.

### Differential Scanning Calorimetry

Die Glasübergangstemperaturen der Polymere wurden mit dem Thermoanalytiksystem TA800 mit den Messzellen DSC 30, DSC 25 und DSC 820 der Firma METTLER TOLEDO bestimmt. Die Heizrate betrug 10 K/min bzw. 20 K/min; als Schutzgas diente Reinstickstoff. Die Proben wurden mit zwei Aufheizphasen gemessen.

### Rheologie

Rheologische Messungen wurden mit dem Platte-Platte-Rheometer „Dynamic Analyzer RDA II“ der Firma RHEOMETRICS durchgeführt. 140 mg des Polymers wurden hierzu unter Vakuum mit einem Druck von 10 t in Tablettenform mit einem Durchmesser von 13 mm gepresst. Mit dem „Dynamic Single Point Test“ wurde der Probenkörper auf die gewünschte Messtemperatur, i. A. 15 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur, gebracht. Mittels eines „Strain Sweep Test“ wurde dann der linear-viskoelastische Bereich der jeweiligen Probe bestimmt. Zur Ermittlung der rheologischen Größen  $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta^*$  in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur erfolgte der „Dynamic Frequency Temperature Sweep“, aus dem die Messdaten mit Hilfe der Gerätesoftware (Rhios 4.3.2) in Masterkurven umgewandelt werden können.

### UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme von UV/Vis-Spektren erfolgte mit einem HITACHI U-2000 Spektrophotometer bei einer konstanten Temperatur von 25 °C.

Für die Lösung von Jod in Toluol wurde bis zu  $[I_2] = 1,0323 \text{ mmol/L}$  eine lineare Abhängigkeit der Absorption bei 497 nm von der Konzentration ermittelt (Abbildung 3.2).

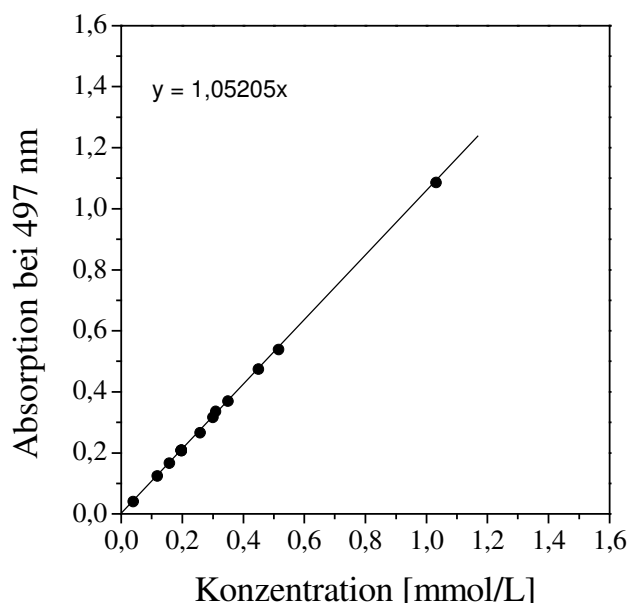


Abb. 3.2: Kalibrierung zur Bestimmung der Konzentration von Jod-Toluol-Lösungen.

Die Kalibriergerade wurde in Kapitel 4.1.2 verwendet, um die Abnahme der Jodkonzentration während des Polymerabbaus zu bestimmen. Die Verfärbung der Polymer-Toluol-Lösung wurde berücksichtigt, indem als Referenz Proben dienten, die ebenso lange beschallt wurden.

### Infrarot-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem FTS 7000 der Firma BIORAD, ausgestattet mit einer Photoakustik-Messzelle der Firma MTEC, aufgenommen. Die Messungen erfolgten unter Helium als Schutzgas. Es wurden jeweils 64 Scans im Bereich zwischen  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

### NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte unter Verwendung eines DPX 200 der Firma BRUKER. Die Messungen erfolgten in deuteriertem Chloroform mit 1 %  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  als internem Standard.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese von Blockcopolymeren mit sonochemisch hergestellten Makroinitiatoren

#### 4.1.1 Synthesestrategie

Der Polymerabbau durch Ultraschall ermöglicht die Synthese neuer Makroinitiatoren, die in der kontrollierten radikalischen Polymerisation eingesetzt werden können. Der durch Ultraschalleinwirkung hervorgerufene Abbau eines kommerziell erhältlichen Polymers wird im ersten Schritt genutzt, um *N*-Oxyl-funktionalisierte Polymere herzustellen. Durch gezielte Versuchsführung können so Makroinitiatoren mit nahezu beliebiger Molmasse synthetisiert werden. Dieser Reaktionsweg bietet sich für funktionalisierte Poly(acrylate) und besonders -(methacrylate) an. Letztere sind über die *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation nicht zugänglich oder können nur bis zu kleinen Molmassen polymerisiert werden. Im zweiten Syntheseschritt wird der Makroinitiator in der Styrolpolymerisation eingesetzt, um ein Blockcopolymer herzustellen. Da der Abbau unter mehrmaliger Spaltung der ursprünglichen Polymerketten erfolgt und so auch Bruchstücke mit zwei Nitroxidenden gebildet werden, sog. bifunktionelle Makroinitiatoren, entstehen dabei neben Diblock- auch Triblockcopolymere. Abbildung 4.1 zeigt schematisch die Vorgehensweise.

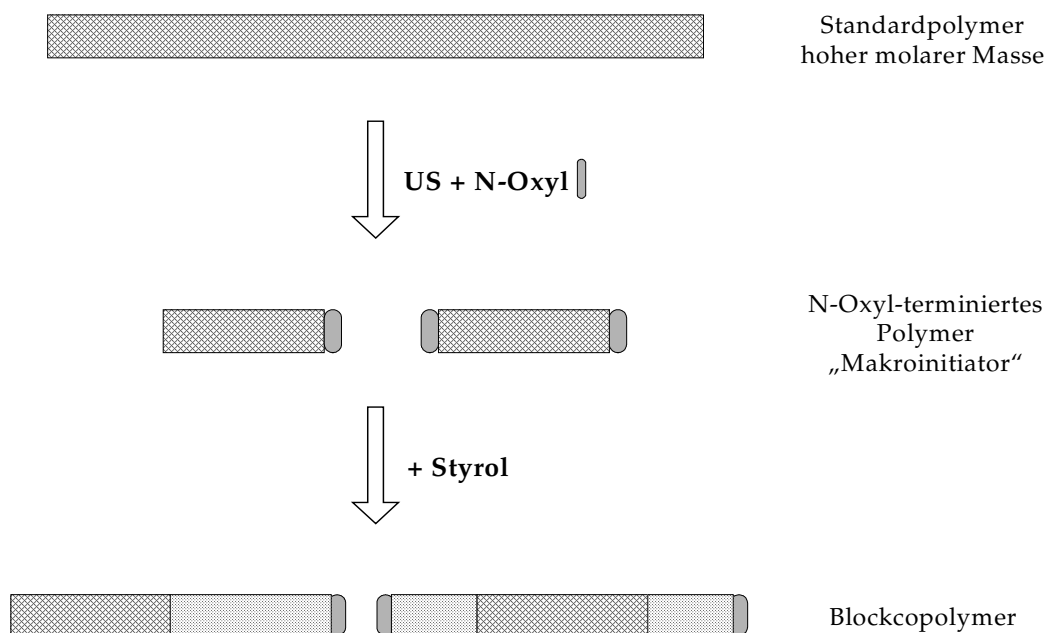


Abb. 4.1: Synthesestrategie zur Herstellung von Blockcopolymeren.

Wie bereits von uns gezeigt werden konnte, ist eine vollständige Terminierung des abgebauten Polymers schwer zu realisieren, so dass bei weiterer Polymerisation keine reinen Blockcopolymere hergestellt werden können.<sup>28</sup> Vielmehr entstehen hierbei Gemische aus zwei Homopolymeren, Diblock- und Triblockcopolymeren. Handelt es sich jedoch bei den beiden Homopolymeren (abgebautes und im zweiten Reaktionsschritt entstandenes Polymer) um nicht oder wenig mischbare Polymere, so kann bereits ein geringer Anteil an diesen Blockcopolymeren zu einer besseren Verträglichkeit führen. Diese Modifizierung spiegelt sich in den thermischen und thermomechanischen Eigenschaften des Polymers wider. Mittels differentialkalorimetrischen und rheologischen Messungen wird dies überprüft.

#### 4.1.2 Ultraschall induzierter Polymerabbau in Gegenwart von Nitroxiden zur Herstellung von Makroinitiatoren

Für den Polymerabbau wurden die Polymere Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly-*n*-butylmethacrylat (PBuMA), Poly(methylmethacrylat-*co*-butylacrylat) (P(MMA-*co*-BuA)), Poly(methylmethacrylat-*co*-2-ethylhexylacrylat) (P(MMA-*co*-EHA)), Poly(methylmethacrylat-*co*-acrylnitril) (P(MMA-*co*-AN)) sowie Polyvinylchlorid (PVC) eingesetzt. Zur reversiblen Terminierung wurden die Nitroxide 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-*N*-oxyl (OH-TEMPO), 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxyl (TEMPO), 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) sowie 2,2,5-Trimethyl-4-isopropyl-3-azahexan-3-oxyl (BIPNO) verwendet (Abb. 4.2).

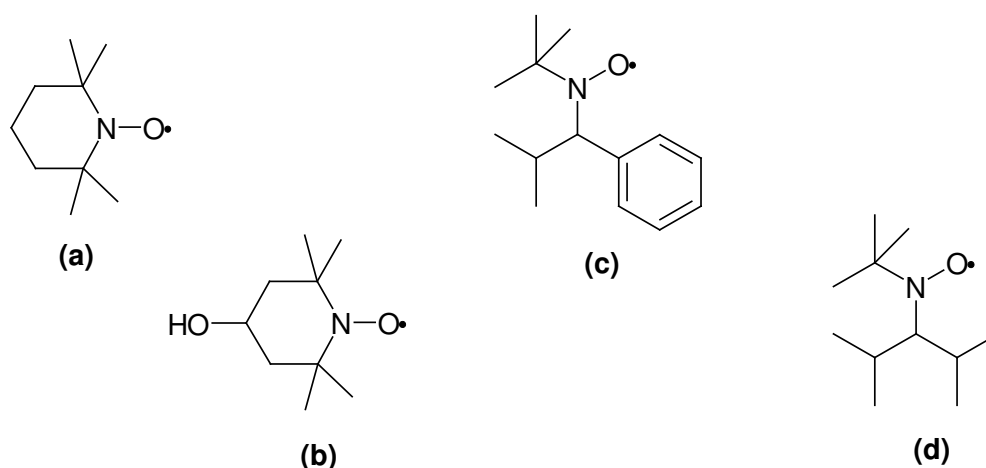


Abb. 4.2: Als Terminatoren eingesetzte *N*-Oxyle: (a) TEMPO, (b) OH-TEMPO, (c) TIPNO, (d) BIPNO.

#### 4.1.2.1 Abbau von PMMA

Beim Abbau von PMMA werden die verschiedenen Einflussgrößen Ausgangsmolmasse  $M_{n,0}$ , Ultraschallintensität  $I_{US}$  bzw. -leistung  $P_{US}$ , Lösungsmittel, Temperatur während des Abbaus sowie Art des Terminators betrachtet. Es werden so die Konditionen ermittelt, die sich für die Herstellung von Makroinitiatoren mit möglichst hohem Terminierungsgrad am besten eignen. Die charakteristischen Daten der Edukte sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

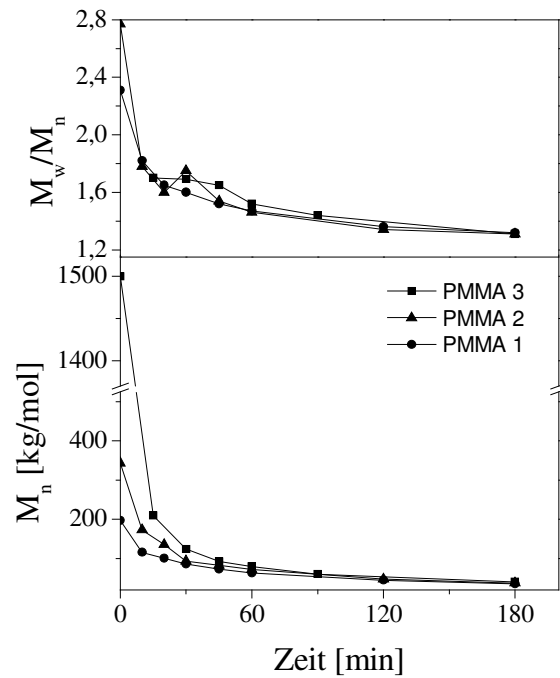
Tab. 4.1: Übersicht der untersuchten PMMA-Proben. <sup>#</sup> aus <sup>28</sup>.

<i>Polymer</i>	$M_{n,0}$ [g/mol]	<i>PD</i>
PMMA TP1 <sup>#</sup>	64600	1,62
PMMA TP2 <sup>#</sup>	88600	1,71
PMMA 1	196900	2,31
PMMA 2	343000	2,77
PMMA 3	ca. 1500000	n.b.

Der Abbau der PMMA-Proben TP1, TP2 und PMMA 1 wurde zuvor im Rahmen meiner Diplomarbeit untersucht.<sup>28</sup> Die Versuche hierzu wurden in Gegenwart von OH-TEMPO mit 49 W (32 Wcm<sup>-2</sup>) und 89 W (58 Wcm<sup>-2</sup>) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass TP1 und TP2, die relativ geringe Anfangsmolmassen aufweisen, nur wenig abgebaut werden, da die Kettenlängen zu einem großen Teil im Bereich oder nur etwas über der Abbaugrenze liegen. Infolgedessen werden sie nicht vollständig umgesetzt und sind als Makroinitiatoren nicht geeignet. Aus diesem Grund werden bei den weiteren Experimenten Proben mit wesentlich höheren Molmassen eingesetzt.

Der Einfluss der Ausgangsmolmasse des Polymers auf den Verlauf der Molmasse in Abhängigkeit von der Beschallungsdauer ist in Abbildung 4.3 dargestellt. PMMA 1, 2 und 3 weisen gleichermaßen den für den mechanochemischen Polymerabbau typischen exponentiellen Abfall der Molmasse auf. Eine Verringerung der Polydispersität geht damit einher.

Abb.4.3: Abnahme der Molmasse und Polydispersität während des Abbaus von PMMA durch Ultraschall in Abhängigkeit von der Anfangsmolmasse.  $P_{US} = 63 \text{ W}$  (entspricht  $I_{US} = 48 \text{ Wcm}^{-2}$ );  $T = 40 \text{ °C}$ ; OH-TEMPO (MW 123, 131, 134).



Die nach dreistündiger Beschallung erreichten zahlenmittleren Molmassen liegen zwischen 36.000 g/mol und 40.000 g/mol. Dass sie, trotz der großen Unterschiede in den eingesetzten Molmassen ( $M_{n,0}$ ), in so einem engen Bereich liegen, ist auf die Abbaugrenze  $M_{n,lim}$  zurückzuführen. Diese Grenzmolmasse, die bei gegebenen Bedingungen theoretisch nach einer Beschallungszeit  $t_{US} = \infty$  erreicht wird, sollte für jedes Polymer spezifisch sein.

Mit Hinblick auf ihren späteren Einsatz als Makroinitiatoren ist es erforderlich, die aus dem Abbau erhaltenen Produkte genauer zu charakterisieren. Spektroskopische Methoden, wie z.B. NMR oder MALDI-ToF, können wegen der hohen Molmassen nicht angewendet werden. Aus diesem Grund werden die gelpermeationschromatographischen Daten unter verschiedenen Aspekten analysiert, um den Grad der Terminierung abzuschätzen. So ist eine nähere Beschreibung des Polymerabbaus einerseits über die Bruchzahl  $N_b$  möglich; sie gibt an, wie oft eine Polymerkette im Mittel gespalten wurde (Gl. 4.1).<sup>135,28</sup>

$$N_b = \frac{M_{n,0}}{M_{n,t}} - 1 \quad (4.1)$$

Des Weiteren kann eine Beurteilung des Abbaus mit Hilfe der Konzentration der gespaltenen Bindungen  $x_t$  erfolgen (vgl. Gleichung 2.1).<sup>11</sup> In Abbildung 4.4 sind die zu den oben gezeigten Versuchen gehörigen Verläufe von  $N_b$  vs.  $t$  und  $x_t$  vs.  $t$  einander gegenübergestellt.

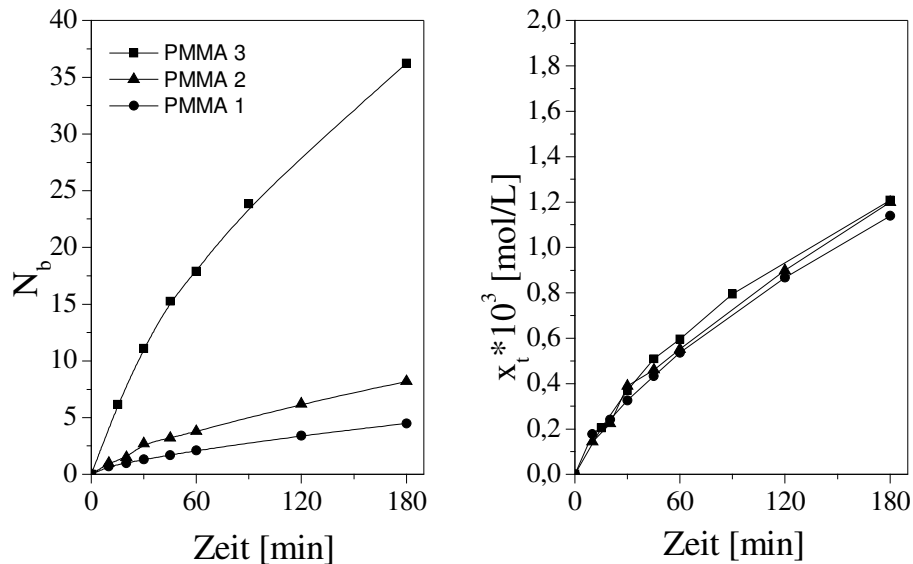


Abb.4.4: Vergleich von  $N_b$  vs.  $t$  und  $x_t$  vs.  $t$  während des Abbaus von PMMA durch Ultraschall in Gegenwart von OH-TEMPO.  $I_{US} = 48 \text{ Wcm}^{-2}$ ;  $T = 40 \text{ °C}$  (MW 123, 131, 134).

Während  $N_b$  vs.  $t$  eine deutliche Abhängigkeit von der Ausgangsmolmasse zeigt, ist für  $x_t$  vs.  $t$  ein identischer Kurvenverlauf bei PMMA 1, 2 und 3 zu beobachten. Wird der Abbau über die mittlere Bruchzahl beschrieben, so lässt sich aus Abbildung 4.4 schließen, dass bei Einsatz eines sehr hochmolekularen Polymers mehr Moleküle gebrochen und von dem zugegebenen Nitroxid abgefangen werden. HENGLEIN hatte festgestellt, dass beide Makroradikale, die bei der Spaltung einer Bindung entstehen, in Anwesenheit eines Radikalfängers von diesem terminiert werden.<sup>11</sup> Unter dieser Voraussetzung würde aus dem Abbau von PMMA 3 ein höherer Terminierungsgrad resultieren als beispielsweise beim Abbau von PMMA 1. Demgegenüber sind nach der Bewertung des Polymerabbaus mittels  $x_t$  keine Unterschiede in der Funktionalisierung zu erwarten. Im Gegensatz zur Bruchzahl berücksichtigt  $x_t$  die Konzentration der Polymerketten. Nachfolgend wird erläutert, wie sich dies bei der Berechnung auswirkt. In Gleichung 2.1, mit der  $x_t$  berechnet wird, kann die Grundkonzentration des Polymers  $c_p$  wie folgt ausgedrückt werden:

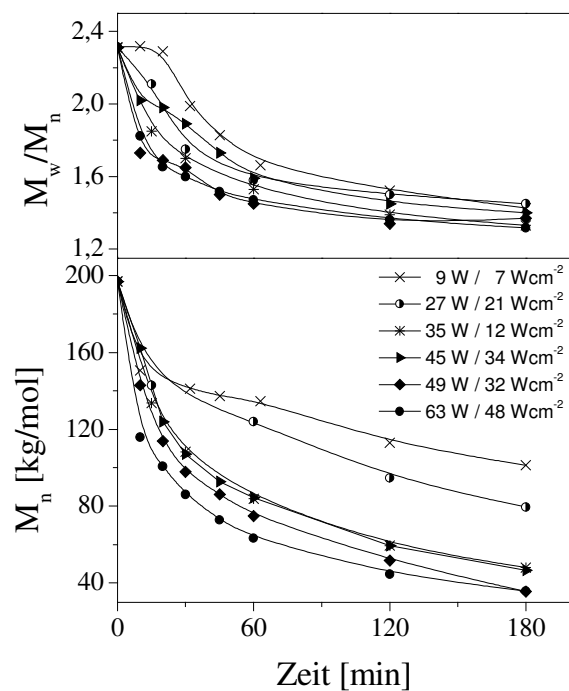


$$c_p = \frac{c_m}{M_{mono}} = c_K \cdot P_n \quad (4.2)$$

Bei den Experimenten wird die Einwaage an Polymer konstant gehalten, daher ist der Betrag von  $c_m$  und somit auch der von  $c_p$  immer gleich. Wird nun der Abbau zweier Polymere A und B mit den anfänglichen Polymerisationsgraden  $P_n(A) = 2 \cdot P_n(B)$  verglichen, so ist nach Gleichung 4.2 die Kettenkonzentration  $c_K$  von A halb so hoch wie die von B. Aufgrund der größeren Kettenlänge kann A öfter gespalten werden als B. Dies wird jedoch durch die höhere Konzentration von Polymerketten B kompensiert, so dass in beiden Fällen eine vergleichbare Anzahl gespaltener und terminierter Ketten produziert wird.

Ein gezielter Polymerabbau ist durch die Regelung der Leistung bzw. Intensität des Ultraschalls möglich. Über die Geräteleistung, die Amplitude und den Sonotrodendurchmesser können diese eingestellt werden. Die Auswirkungen der genannten Parameter auf die Entwicklung von Molmasse und Polydispersität sind am Beispiel des Abbaus von PMMA 1 in Abbildung 4.5 dargestellt.

Abb. 4.5: Zeitliche Entwicklung von Molmasse und Polydispersität beim Abbau von PMMA 1 mit unterschiedlichen Ultraschall-Intensitäten; OH-TEMPO, (MW 97, 111, 134, 158, 159, V2).



Mit Zunahme der Ultraschall-Leistung erfolgt ein stärkerer Polymerabbau. Trotz der erheblichen Unterschiede in den nach 180-minütiger Beschallung resultierenden Molmassen liegen die Polydispersitäten nahe beieinander. Bei allen Einstellungen

weisen die Produkte Werte von  $PD \leq 1,5$  auf. Unter den gewählten Bedingungen kann der effektivste Abbau durch eine Beschallung mit 63 W bzw.  $48 \text{ Wcm}^{-2}$  erzielt werden. Etwas langsamer verläuft der Abbau mit 49 W bzw.  $32 \text{ Wcm}^{-2}$ , das jeweils entstehende Produkt hat jedoch dieselbe molare Masse.

Die Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen den Einfluss des Lösungsmittels. In einem Fall enthält es 5 vol% Diethylether (DEE), in einem anderen Experiment wird THF anstelle von Toluol verwendet. Beide Variationen führen zu einem schwächeren Abbau des PMMA 1, was auf eine verminderte Kavitation infolge des erhöhten Dampfdrucks zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu fanden O'DRISCOLL et al., dass der geringe Zusatz eines niedrig siedenden Lösungsmittels die Kavitation verstärkt.<sup>21</sup>

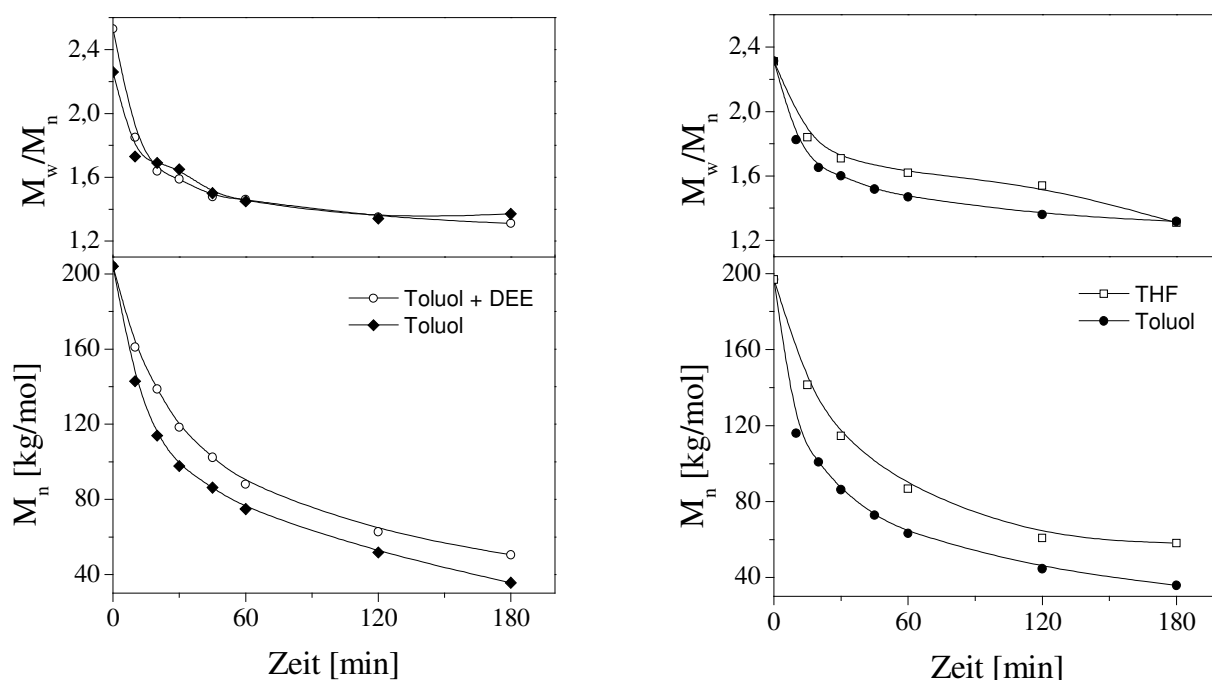
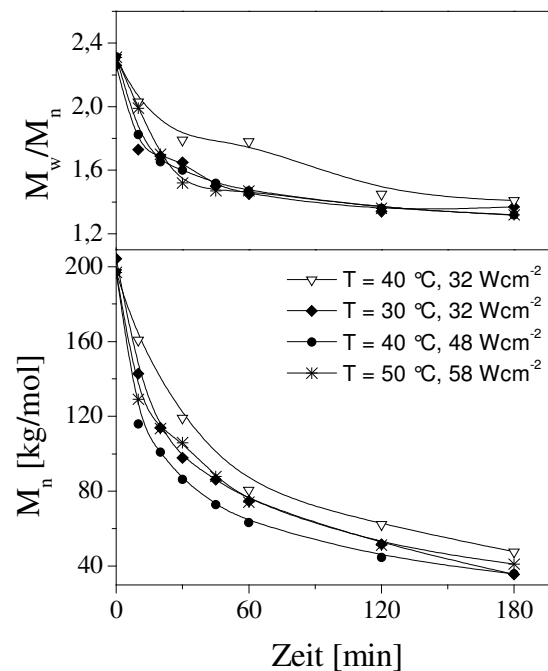


Abb. 4.6 und 4.7: Einfluss des Lösungsmittels auf molare Masse und Polydispersität beim Abbau von PMMA 1;  $I_{US} = 32$  bzw.  $48 \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $T = 30-40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; OH-TEMPO (MW 93, 97; 134, 161).

Des Weiteren wird der Effekt der Temperatur während der Beschallung auf das Abbauverhalten untersucht. Der Theorie zufolge sollte eine geringere Reaktionstemperatur den Dampfdruck des Lösungsmittels senken und somit die Implosionen der Kavitationsblasen verstärken.<sup>2</sup> Gleichzeitig nehmen die bei den Implosionen erreichten Spitzentemperaturen höhere Werte an, wenn die Temperatur der Reaktionslösung niedrig ist. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen diese Erwartung (Abb. 4.8). Ein vergleichbares Abbauverhalten wird jedoch auch bei etwas

höherer Temperatur beobachtet, wenn zugleich eine größere Ultraschall-Leistung eingebracht wird ( $I_{US} = 48 \text{ Wcm}^{-2}$  bei  $T = 40 \text{ °C}$ ). Bei einer weiteren Erhöhung der Ultraschall-Leistung bzw. -Intensität wird auch die Wärmeentwicklung stärker. Um die zu kompensieren, wäre eine verstärkte Außenkühlung erforderlich. Der zum Vergleich dargestellte Abbau mit  $I_{US} = 58 \text{ Wcm}^{-2}$  ( $P_{US} = 89 \text{ W}$ ) bei  $T = 50 \text{ °C}$  <sup>28</sup> zeigt, dass es offenbar ein Optimum von Ultraschall-Intensität und Temperatur gibt.

Abb. 4.8: Abhängigkeit der Molmasse und der Polydispersität von den Abbauparametern Temperatur und Ultraschall-Intensität. PMMA 1, OH-TEMPO (MW 97, 134, 192; MW58<sup>#</sup>).



Als weiteres Kriterium für das Abbauverhalten ist der Umsatz zu betrachten. Anhand der Verteilungskurven von Edukt und Produkt ist eine Umsatzbestimmung möglich.<sup>134,27</sup> Solange der Umsatz weniger als 100 % beträgt, ist nicht auszuschließen, dass ein Teil der Polymerketten unverändert vorliegt. Dies ist besonders dann der Fall, wenn diese unterhalb oder nahe der Abbaugrenze liegen. Wird das abgebaute Polymer als Makroinitiator eingesetzt, so verbleibt der unveränderte Teil des Eduktes als „totes“ Polymer im Reaktionsgemisch.

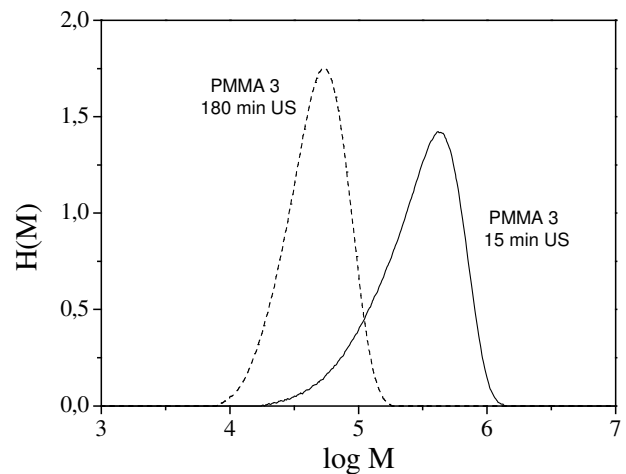
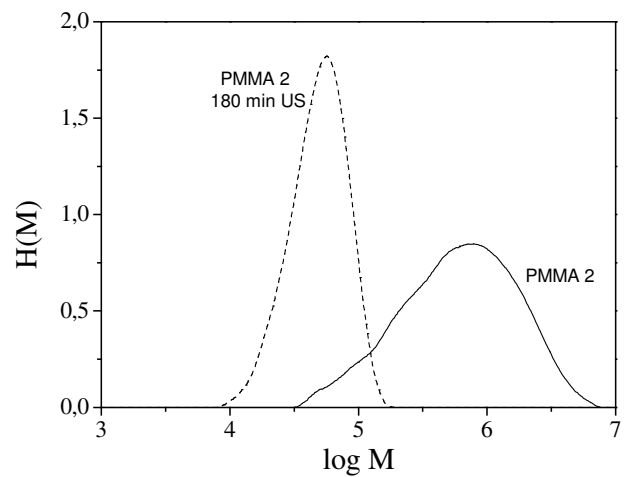
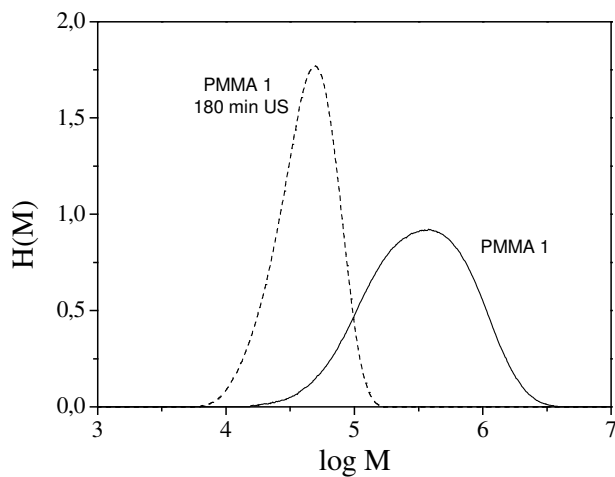


Abb. 4.9, 4.10, 4.11: Gegenüberstellung der Molmassenverteilungen der Polymere PMMA 1, 2 und 3 vor und nach der Behandlung mit Ultraschall;  $P_{US} = 63 \text{ W}$  (MW 123, 131, 134).

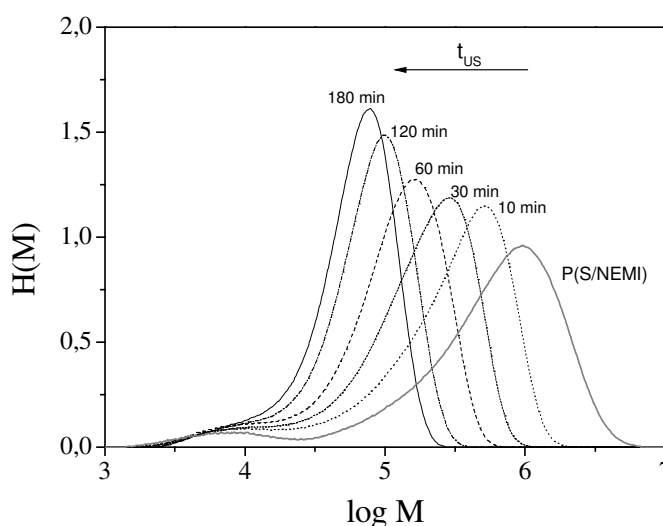
Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen die Verteilungen der Molmassen im jeweiligen Edukt und in den Produkten nach einer Beschallungsdauer von 180 min. Aufgrund der Überschneidungen kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei den Polymerketten im hochmolekularen Bereich des Produktes um Bruchstücke des Eduktes oder um nicht abgebautes Edukt handelt. Da PMMA 3 außerhalb der GPC-Kalibrierung liegt, kann hier der Umsatz lediglich mit Hilfe einer frühzeitig gezogenen Probe abgeschätzt werden. In Abbildung 4.11 sind daher die Molmassenverteilungen von Produkten nach 15 und 180 min Ultraschalleinwirkung dargestellt. Ein Vergleich dieser Kurven lässt den Schluss zu, dass auch das Edukt Polymerketten mit molaren Massen unterhalb von 184.000 g/mol ( $\log M = 5,265$ ) enthält und somit weniger als 100 % Umsatz erzielt wird. Die Umsätze der PMMA-Proben sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tab. 4.2: Aus den Molmassenverteilungen bestimmte Umsätze nach 180 min beim Abbau von PMMA mit unterschiedlichen Ausgangsmolmassen. <sup>a</sup>  $P_{US} = 89 \text{ W}$ , <sup>b</sup>  $P_{US} = 63 \text{ W}$ .

Polymer	Umsatz
PMMA TP1 <sup>#</sup>	40 % <sup>a</sup>
PMMA TP2 <sup>#</sup>	50 % <sup>a</sup>
PMMA 1	86 % <sup>b</sup>
PMMA 2	91 % <sup>b</sup>
PMMA 3	< 100 % <sup>b</sup>

Die Problematik, dass die Polymerketten unterhalb einer bestimmten Länge nicht abgebaut werden und die erzeugten Makroinitiatoren somit einen gewissen Anteil an inaktivem Polymer enthalten, soll anhand eines Extremfalls verdeutlicht werden. In Abbildung 4.12 ist der zeitliche Verlauf des Abbaus eines bimodalen Polymers, in diesem Fall ein Styrol/*N*-Ethylmaleimid-Copolymer (P(S/NEMI)), dargestellt. Die Makromoleküle im hochmolekularen Bereich werden sonochemisch gespalten, was sich auch darin äußert, dass der hochmolekulare Teil der Molmassenverteilung immer schmäler wird. Im Gegensatz dazu bleiben die kleineren Polymerketten ( $\log M < 4,4$ ) unverändert liegen.

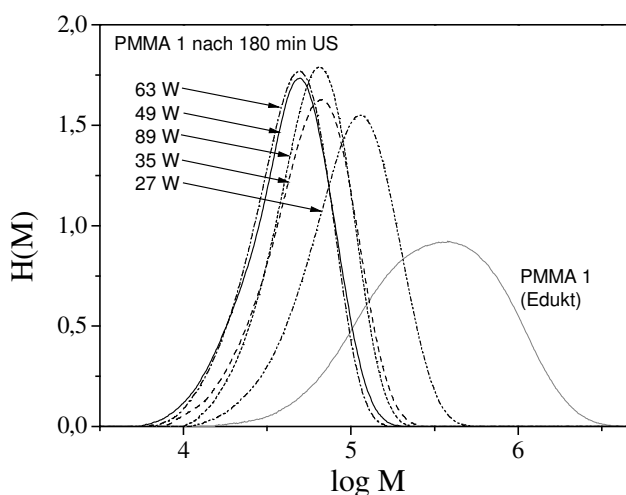
Abb. 4.12: Zeitliche Entwicklung der Molmassenverteilung beim Abbau eines bimodalen Polymers; P(S-co-NEMI) (IS240) in Gegenwart von OH-TEMPO in THF,  $P_{US} = 63 \text{ W}$  (MW 145).



Am Beispiel von PMMA 1 wird der Einfluss der eingetragenen Ultraschall-Leistung auf den Umsatz erläutert (Abb. 4.13 und Tab. 4.3). Die Berechnungen von  $N_b$  und  $x_t$  ergeben für 63 W und 49 W ein nahezu gleiches Abbauverhalten. Auch die unter diesen Bedingungen erzielten Umsätze differieren kaum. Bei geringeren Werten von  $P_{US}$  sind die Umsatzwerte niedriger. Eine weitere Erhöhung der eingetragenen Leistung ist zwar seitens des Ultraschall-Prozessors möglich, im Versuch kam es dabei

jedoch zu einer starken Wärmeentwicklung, so dass die Reaktion vorzeitig beendet werden musste. Der Vergleich mit dem Produkt, das mit  $P_{US} = 89 \text{ W}$  <sup>28</sup> erhalten wurde, bestätigt, dass eine Steigerung der Ultraschall-Leistung nicht zwangsläufig zu einem stärkeren Polymerabbau führt (vgl. Abb. 4.8).

Abb. 4.13: Vergleich der Molmassenverteilungen von PMMA 1 vor und nach der Beschallung mit unterschiedlichen Leistungen; OH-TEMPO (MW 97, 111, 134, 159; 58<sup>#</sup>).



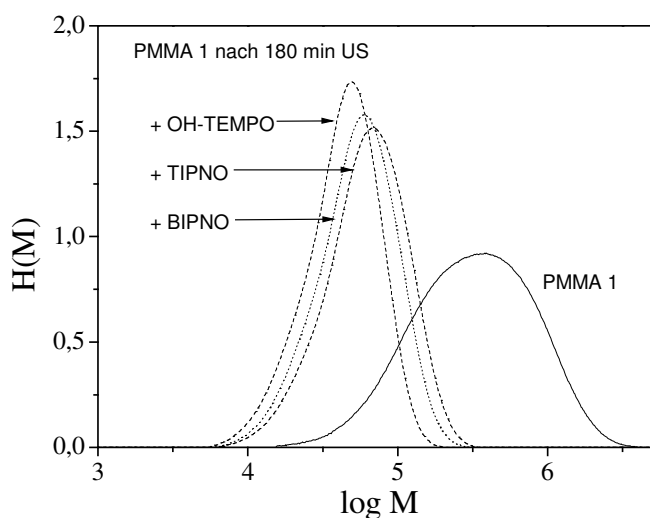
Tab. 4.3: Aus den Molmassenverteilungen bestimmte Umsätze nach 180 min beim Abbau von PMMA 1 mit unterschiedlichen Ultraschall-Einträgen. <sup>#</sup> aus <sup>28</sup>.

US-Leistung	US-Intensität	Umsatz
27 W	21 W/cm <sup>2</sup>	58 %
35 W	12 W/cm <sup>2</sup>	77 %
49 W	32 W/cm <sup>2</sup>	84 %
63 W	48 W/cm <sup>2</sup>	86 %
89 W <sup>#</sup>	58 W/cm <sup>2</sup>	82 %

Die Verteilungskurven veranschaulichen, dass die Beschreibung des Abbauverhaltens nicht auf die Reduzierung der Molmasse beschränkt werden kann. Aufgrund der breiten Verteilungen der Edukte ist es unter den untersuchten Bedingungen wahrscheinlich nicht möglich, mindestens eine Spaltung jeder vorhandenen Polymerkette zu bewirken. Ein gewisser Anteil an nicht-terminiertem Polymer – also „totem“ Makroinitiator – ist die Folge.

Um Polymere mit unterschiedlichen Funktionalitäten zu erhalten, werden neben OH-TEMPO weitere Nitroxide eingesetzt. Die Produkte weisen geringfügige Unterschiede auf (Abb. 4.14, Tab. 4.4). So werden mit OH-TEMPO, TEMPO und BIPNO ähnliche Ergebnisse erzielt, während beim Abbau in Gegenwart von TIPNO eine höhere Molmasse und Polydispersität resultiert.

Abb. 4.14: Vergleich der Produkt-Molmassenverteilungen beim Abbau von PMMA 1 mit unterschiedlichen Nitroxiden;  $I_{US} = 32 \text{ Wcm}^{-2}$  (MW 97, 214, 236).



Tab. 4.4: Charakteristische Daten des in Gegenwart verschiedener Nitroxide abgebauten PMMA 1; <sup>a</sup>  $32 \text{ Wcm}^{-2}$ , <sup>b</sup>  $48 \text{ Wcm}^{-2}$ .

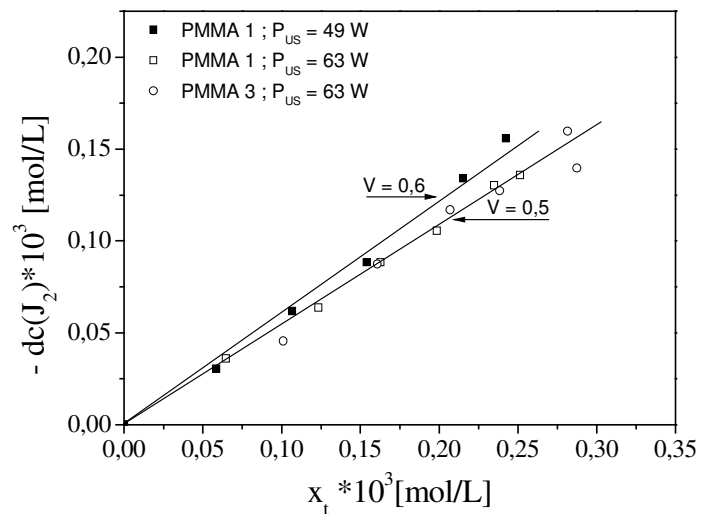
Nitroxid	$M_{n,t} [\text{g/mol}]$	$M_w/M_n$	$N_b$	$x_t \cdot 10^3 [\text{mol/L}]$	Umsatz (180 min)
OH-TEMPO <sup>a</sup>	35600	1,37	4,5	1,1506	84 %
TIPNO <sup>a</sup>	42800	1,43	3,6	0,9143	72 %
BIPNO <sup>a</sup>	37600	1,39	4,2	1,0759	77 %
TEMPO <sup>b</sup>	35900	1,32	4,5	1,1388	84 %

Ein Versuch, den Terminierungsgrad experimentell zu bestimmen, ist der Polymerabbau in Gegenwart von Jod und die UV-spektrometrische Ermittlung des Jodverbrauchs. Bei dieser von HENGLEIN beschriebenen Methode werden die Abnahme der Jodkonzentration und die Kettenspaltungen ins Verhältnis gesetzt (Gleichung 4.3).<sup>11</sup>

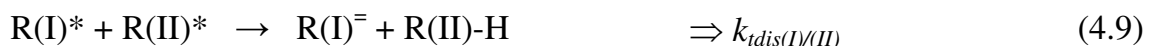
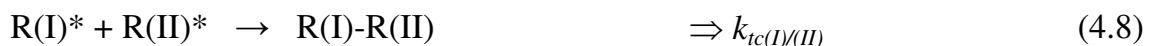
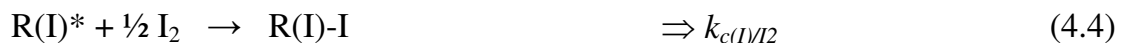
$$V = \frac{\Delta c(I_2)}{x_t} \quad (4.3)$$

Ein Wert von  $V = 1$  würde bedeuten, dass bei jeder Kettenspaltung ein Jodmolekül verbraucht wird, also jede der neu entstehenden Polymerketten von einem Jodatome terminiert wird. In Abbildung 4.15 werden am Beispiel von PMMA 1 und PMMA 3 die so ermittelten Terminierungsverhältnisse gezeigt.

Abb. 4.15: Aus dem sonochemischen Polymerabbau in Gegenwart von Jod bestimmte Terminierungsverhältnisse in Abhängigkeit von Anfangsmolmasse und eingetragener Ultraschall-Leistung (MW 182, 189, 210).



Daraus geht hervor, dass die abgebauten Polymerketten zu 50 bis 60 % terminiert werden. Dabei hat die Ausgangsmolmasse keinen Einfluss. Bemerkenswert hingegen ist, dass bei einer geringeren Ultraschall-Leistung eine bessere Terminierung erfolgt. Die Ursache hierfür könnte die Reaktionstemperatur sein, die bei geringerem Leistungseintrag besser reguliert werden konnte. Dass  $V < 1$  ist, deutet auf eine Inhibierung der Reaktion der Polymerradikale mit Jod durch Sauerstoff hin. Auch längeres Einleiten von Stickstoff vor der Beschallung ergibt keine Verbesserung. Die möglichen Reaktionen der Polymerradikale sind in den Gleichungen 4.4 – 4.12 aufgeführt. Entsprechend Abbildung 2.1 steht dabei  $R(I)^*$  für das tertiäre und  $R(II)^*$  für das primäre PMMA-Radikal.





Nach Henglein ist  $k_{cO_2} > k_{cI_2} \gg k_t$ .<sup>11</sup> Die irreversiblen Terminierungsreaktionen nach Gl. 4.8-12 sind demzufolge in einem System, das Radikalfänger enthält, nicht von Bedeutung. Die höhere Geschwindigkeit der Kombinationsreaktion mit  $O_2$  wird mit der großen Sauerstoffaffinität von Kohlenstoffradikalen begründet. Ob ein geringer Restgehalt an Sauerstoff beim Polymerabbau in Gegenwart von *N*-Oxylen gleichermaßen störend auftritt, konnte nicht geklärt werden. Den Verbrauch von OH-TEMPO während des Abbaus von PMMA mittels UV/Vis zu verfolgen, war nicht erfolgreich, da sich die Reaktionslösung dunkel verfärbte. Das Phänomen, dass organische Lösungsmittel, insbesondere aromatische wie Benzol, Nitrobenzol und Toluol, durch die Einwirkung von Ultraschall eine dunkle Verfärbung erhalten, ist in der Literatur bekannt, deren Ursache konnte jedoch nicht geklärt werden.<sup>15,136</sup> Dieser Effekt wurde bei den Messungen berücksichtigt, indem das mit entsprechender Dauer beschallte Lösungsmittel als Referenz verwendet wurde. Trotz dieser Korrektur resultiert eine Zunahme der Absorption, so dass der Nitroxid-Verbrauch nicht bestimmbar ist. Eine IR-spektroskopische Untersuchung von OH-TEMPO nach der Beschallung gibt keinen Hinweis auf Zersetzungsprodukte. Denkbar ist auch, dass elektronische Wechselwirkungen zwischen den freien Radikalen und dem beschallten Lösungsmittel für die Verfärbung verantwortlich sind, da diese auch auftritt, wenn die Lösung kein Polymer enthält. Möglicherweise trat dieser Effekt in geringerem Maße auch in der Jod-Polymer-Lösung auf und verfälschte so die Messung.

#### Fazit:

Aus den Untersuchungen des Abbauverhaltens geht hervor, dass PMMA mit einer Ultraschall-Leistung von 63 W am stärksten abgebaut wird. Mit 49 W werden allerdings ähnliche Ergebnisse erzielt. Als Lösungsmittel ist Toluol am besten geeignet. Bei Verwendung der verschiedenen Nitroxide werden bei den Produkten geringfügige Unterschiede festgestellt. Deren Einfluß auf den Grad der Terminierung sollte aber unerheblich sein. Von größerer Bedeutung hierfür sind die Molmasse und die Polydispersität des Edukts. Mit einem hochmolekularen, engverteilten Edukt ist eine vollständige *N*-Oxyl-Terminierung am ehesten zu erzielen. Der sonochemische Abbau weiterer Polymere erfolgt hauptsächlich mit  $P_{US} = 63 \text{ W}$  in Gegenwart von OH-TEMPO im Lösemittel Toluol.

#### 4.1.2.2 Abbau von PBuMA

PBuMA wird mit den in Tabelle 4.5 aufgeführten Anfangsmolmassen eingesetzt.

Tab. 4.5: Übersicht der für den Abbau verwendeten Poly-*n*-butylmethacrylate, <sup>#</sup> aus <sup>28</sup>.

<i>Polymer</i>	$M_{n,0}$ [g/mol]	<i>PD</i>
PBuMA Th1 <sup>#</sup>	57200	2,12
PBuMA 1	231400	1,78
PBuMA 2	535300	1,91
PBuMA 3	847200	1,78
PBuMA Th2 <sup>#</sup>	1313500	1,43
PBuMA Th4 <sup>#</sup>	1382800	1,40

Die PBuMA-Proben Th1, Th2 und Th4 wurden in meiner Diplomarbeit in Gegenwart von OH-TEMPO mit 49 W (32 Wcm<sup>-2</sup>) und 89 W (58 Wcm<sup>-2</sup>) abgebaut.<sup>28</sup> Ebenso wie die untersuchten PMMA-Proben TP1 und TP2 eignet sich PBuMA Th1 aufgrund der geringen Anfangsmolmasse nicht für die Herstellung von Makroinitiatoren. PBuMA Th2 und Th4 weisen demgegenüber extrem hohe  $M_{n,0}$ -Werte auf bei scheinbar niedriger *PD*. Beim Abbau dieser Proben wurden allerdings bis 60 min Beschallungsdauer höhere *PD*-Werte gemessen, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die hohen Molmassen zum Teil nicht mehr in der GPC erfasst werden und die tatsächlichen *PD*-Werte wahrscheinlich höher liegen.

In Abbildung 4.16 sind die zeitlichen Verläufe der Molmassen und der Polydispersitäten beim Abbau mit  $P_{US} = 63$  W dargestellt. Ebenso wie bei PMMA liegen die molaren Massen, die nach 180 min Ultraschall erreicht werden, sehr nahe beieinander. Die Polydispersitäten können auf  $PD = 1,30$ - $1,36$  gesenkt werden.

Abb. 4.16: Zeitliche Entwicklung von Molmasse und Polydispersität beim Abbau von PBuMA in Abhängigkeit von der Anfangsmolmasse.  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ , OH-TEMPO (MW 116, 117, 118).

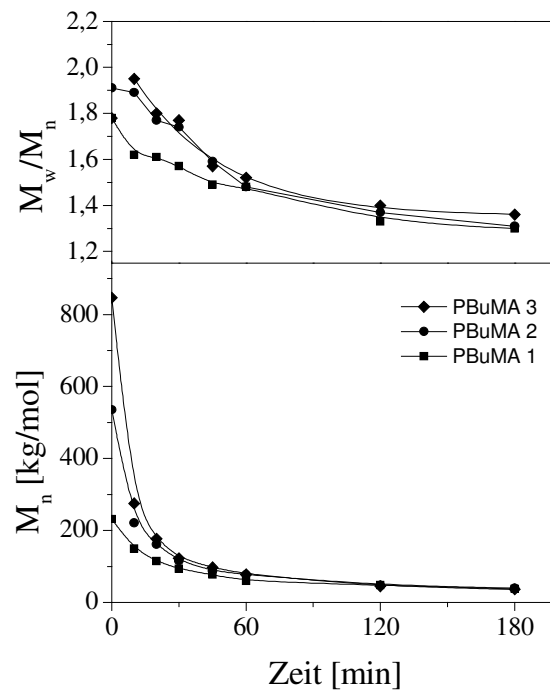


Abbildung 4.17 stellt die Anzahl und die Konzentration der Kettenspaltungen,  $N_b$  vs.  $t$  und  $x_t$  vs.  $t$ , in Abhängigkeit von der Molmasse der PBuMA-Edukte gegenüber.

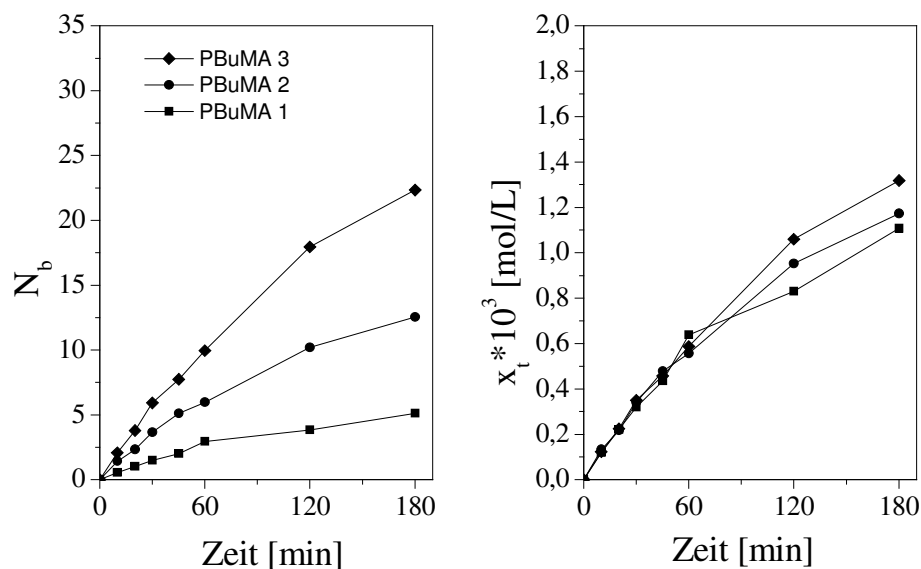


Abb. 4.17: Gegenüberstellung der Verläufe von  $N_b$  vs.  $t$  und  $x_t$  vs.  $t$  beim PBuMA-Abbau in Abhängigkeit von der Anfangsmolmasse.  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ;  $T = 40 \text{ °C}$ ; OH-TEMPO (MW 116, 117, 118).

Den  $N_b$ -Werten zufolge scheint beim Abbau von PBuMA 3 die Zahl der Kettenbrüche bis zu fünfmal höher zu sein. Demgegenüber gibt es bei den ermittelten  $x_t$ -Werten

kaum Unterschiede. Dies konnte bereits beim PMMA-Abbau festgestellt werden und ist darauf zurückzuführen, wie die Reduzierung der Molmasse in die jeweilige Berechnung eingeht.

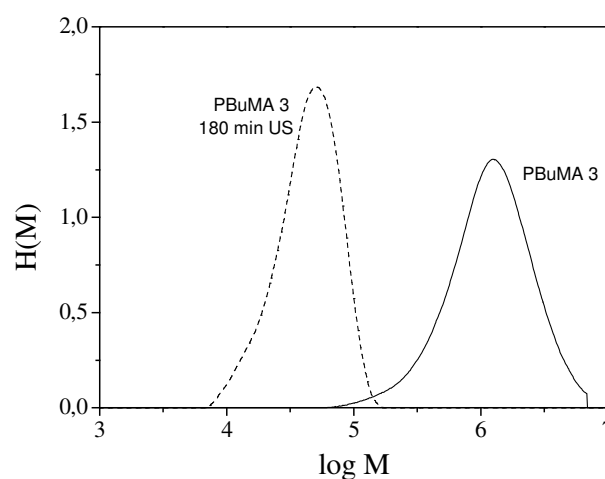
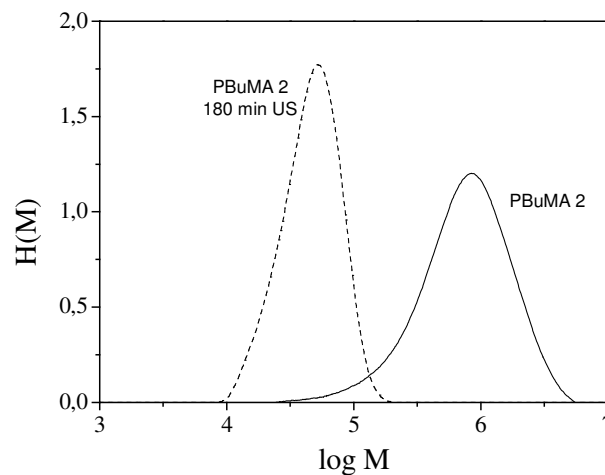
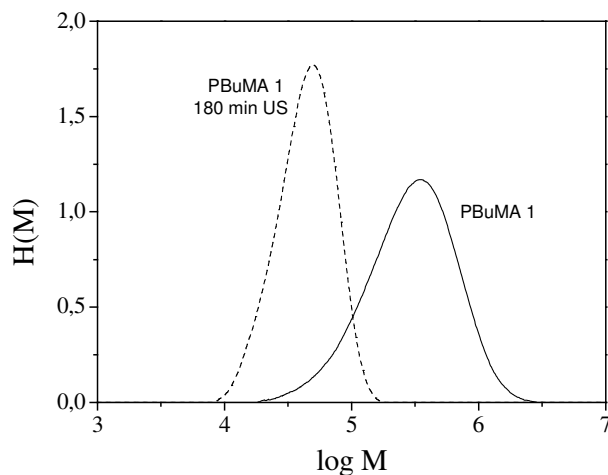


Abb. 4.18, 4.19, 4.20: Vergleich der Molmassenverteilungen von PBuMA-Edukten und Produkten.  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ;  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; OH-TEMPO (MW 116, 117, 118).

Weiteren Aufschluss geben die Molmassenverteilungen und die daraus berechneten Umsätze (Abbildungen 4.18-20). Während sich die Edukt- und Produkt-Molmassenverteilungen von PBuMA 1 noch erheblich überschneiden, liegt nur ein sehr kleiner Teil der Verteilungskurve des PBuMA 3-Produkts im Edukt-Bereich. Da das Nitroxid in großem Überschuss vorliegt, ist die Wahrscheinlichkeit einer vollständigen Terminierung von PBuMA 3 sehr hoch. In Tabelle 4.6 sind die Umsätze der untersuchten Polybutylmethacrylate aufgelistet.

Tab. 4.6: Aus den Molmassenverteilungen ermittelte Umsätze nach 180 min beim Abbau von PBuMA mit unterschiedlichen Anfangsmolmassen. <sup>#</sup> aus <sup>28</sup>. <sup>a</sup> 49 W, <sup>b</sup> 89 W.

Polymer	Umsatz
PBuMA Th1 <sup>#</sup>	39 % <sup>a</sup>
PBuMA 1	86 %
PBuMA 2	96 %
PBuMA 3	99 %
PBuMA Th2 <sup>#</sup>	100 % <sup>b</sup>
PBuMA Th4 <sup>#</sup>	100 % <sup>a</sup>

Beim Abbau von PBuMA 2 in Gegenwart von TIPNO und BIPNO werden ähnliche Ergebnisse erzielt wie mit OH-TEMPO, abgesehen von den etwas höheren  $M_w/M_n$ -Verhältnissen. Die Umsätze liegen auch hier über 90 % (Tabelle 4.7).

Tab. 4.7: Charakteristische Daten des in Gegenwart von TIPNO und BIPNO abgebauten PBuMA 2; <sup>a</sup> 49 W, <sup>b</sup> 35 W.

Nitroxid	$M_{n,t}$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$N_b$	$x_t \cdot 10^3$ [mol/L]	Umsatz (180 min)
TIPNO <sup>a</sup>	43100	1,49	11	1,0667	94 %
BIPNO <sup>a</sup>	35200	1,59	14	1,3270	94 %
BIPNO <sup>b</sup>	40800	1,60	12	1,1321	91 %

Der Abbau von PBuMA 2 in Gegenwart von Jod mit  $P_{US} = 63$  W zur Bestimmung des Terminierungsgrades ergibt ein Verhältnis von  $V = 0,5$  (vgl. Gl. 4.2) und entspricht damit dem mit PMMA erhaltenen Ergebnis.

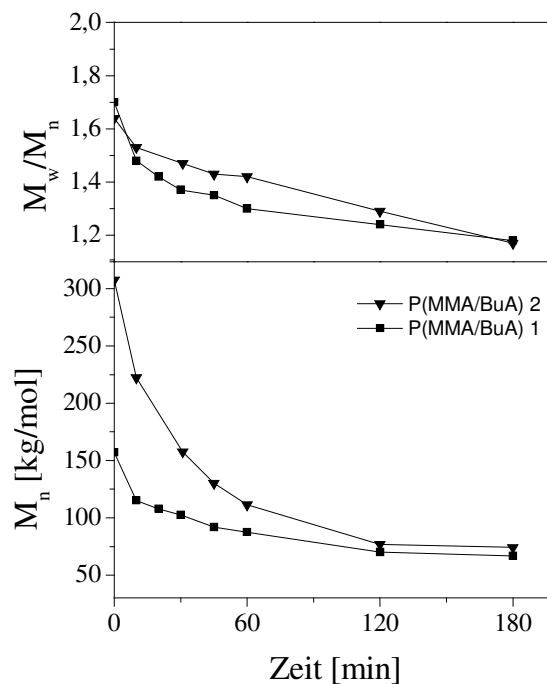
Das Abbauverhalten von PBuMA ähnelt dem von PMMA. Da die Edukte etwas höhere Molmassen bzw. engere Molmassenverteilungen haben, werden mehr Kettenspaltungen und größere Umsätze erhalten. Unter der Voraussetzung, dass alle abgebauten Makromoleküle durch das Nitroxid abgefangen werden, ist anzunehmen, dass insbesondere die mit OH-TEMPO terminierten Proben PBuMA 2 und 3 nur in sehr geringem Maße nicht-terminierte Ketten enthalten. Die höheren Polydispersitäten der TIPNO- und BIPNO-terminierten PBuMA-Makroinitiatoren könnten sich nachteilig auf die Umsetzung mit Styrol auswirken.

#### 4.1.2.3 Abbau von P(MMA-co-BuA)

Für den Ultraschall induzierten Abbau von P(MMA-co-BuA) standen zwei Polymerisate mit den molaren Massen  $M_{n,0} = 156.900$  g/mol (MMA/BuA 35/65 mol%)

und  $M_{n,0} = 307.600 \text{ g/mol}$  (MMA/BuA 50/50 mol%) zur Verfügung. Diese wurden in Gegenwart von OH-TEMPO mit  $63 \text{ W}$  ( $48 \text{ Wcm}^{-2}$ ) abgebaut. Die Abnahme von Molmasse und Polydispersität während des Abbaus ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Hier wird ersichtlich, dass das Copolymer mit der niedrigeren molaren Masse nur langsam abgebaut wird. Die nach 180 min erhaltenen zahlenmittleren Molmassen sind mit etwa  $70.000 \text{ g/mol}$  vergleichsweise hoch. Die Polydispersität erreicht in beiden Fällen einen Wert von  $PD < 1,2$ .

Abb. 4.21: Zeitliche Abnahme der Molmasse und der Polydispersität beim Abbau von  $P(\text{MMA-co-BuA})$  in Abhängigkeit der Anfangsmolmasse.  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ;  $T = 40 \text{ °C}$ ; OH-TEMPO (MW 119, 120).



Die Unterschiede beim sonochemischen Abbau von Polymeren mit variierenden Anfangsmolmassen finden sich auch in den Umsätzen wieder, die aus den Verteilungskurven ermittelt werden (Abbildungen 4.22 u. 4.23).

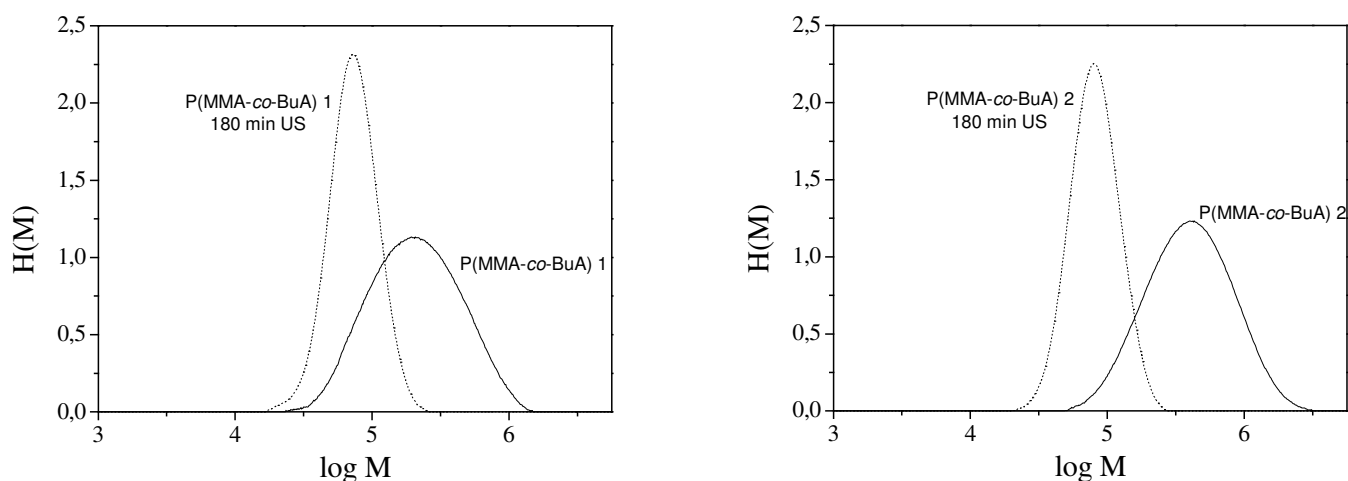


Abb. 4.22 u. 4.23: Molmassenverteilungen der Polymere P(MMA-co-BuA) 1 und 2 vor und nach Ultraschall-Einwirkung;  $P_{US} = 63 \text{ W}$  (MW 119, 120).

Die relativ niedrige Molmasse von P(MMA-co-BuA) 1 führt zu einer großen Überschneidung der Edukt-Molmassenverteilung mit der des 180 min-Produkts. Daraus resultiert ein sehr geringer Umsatz. Hingegen kann bei P(MMA-co-BuA) 2, das bei ähnlich breiter Verteilung länger-kettige Moleküle enthält, ein um 20 % höherer Umsatz erzielt werden.

In Tabelle 4.8 sind die Daten zum Abbauverhalten der beiden P(MMA-co-BuA) zusammengefasst. Der schwache Abbau von Edukt 1 zeigt sich auch bei der Berechnung der Kettenspaltungen.

Tab. 4.8: Charakteristische Daten der abgebauten MMA/BuA-Copolymere,  $t_{US} = 180 \text{ min.}$

Polymer	$T_g [^{\circ}\text{C}]$	$N_b$	$x_t \cdot 10^3 [\text{mol/L}]$	Umsatz
P(MMA-co-BuA) 1	-10	1,3	0,4298	64 %
P(MMA-co-BuA) 2	0	3,2	0,5122	85 %

Das MMA/BuA-Copolymer 2, dessen molare Masse zwischen denen von PMMA 2 und PBuMA 1 liegt, wird deutlich weniger abgebaut als diese. Die Ursache hierfür ist möglicherweise die größere Flexibilität der Copolymerketten, die aus dem hohen Anteil an Butylacrylat resultiert. Dies entspricht Untersuchungen von MALHOTRA, nach denen steifkettige Polymere, wie z.B. Polystyrol, einem wesentlich stärkeren Abbau durch Ultraschall unterliegen als solche mit flexiblen Ketten, z.B. Polyoctadecylmethacrylat.<sup>20</sup>

Beim Abbau von P(MMA-*co*-BuA) 2 in Gegenwart von Jod mit  $P_{US} = 63$  W zur Bestimmung des Terminierungsgrades wird ein Verhältnis von  $V = 0,5$  erhalten. Das Copolymer verhält sich bezüglich der Terminierung wie die Homopolymere PMMA und PBuMA.

#### 4.1.2.4 Abbau von P(MMA-*co*-EHA)

Von P(MMA-*co*-EHA) wurden ebenfalls zwei Ausgangsmolmassen untersucht: Polymerisat 1 mit 166.900 g/mol und Polymerisat 2 mit 228.200 g/mol. Das Monomerverhältnis im Copolymer beträgt jeweils 67/33 mol% MMA/EHA. Die nach 180-minütiger Beschallung erhaltenen Molmassen und Polydispersitäten sind nahezu identisch (Abbildung 4.24).

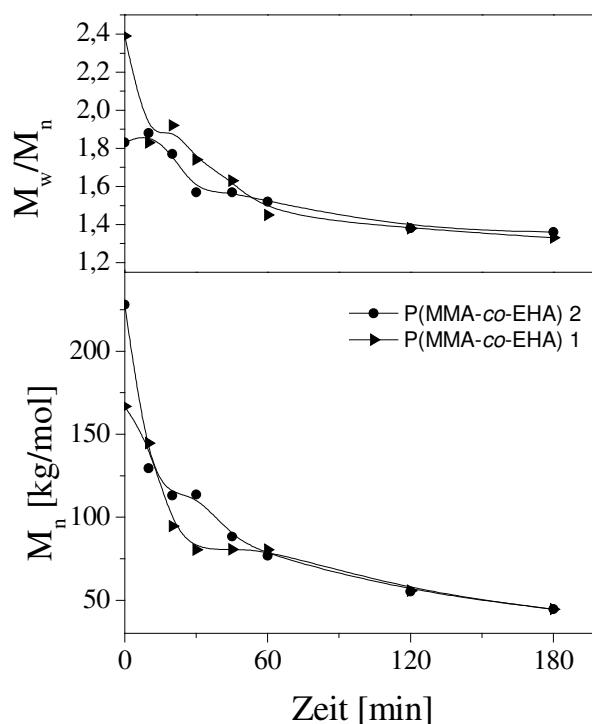


Abb. 4.24: Abbauverhalten von P(MMA-*co*-EHA) mit unterschiedlichen Anfangsmolmassen;  $P_{US} = 63$  W,  $T = 40$  °C, OH-TEMPO (MW 121, 122).

Da die Unterschiede zwischen den beiden eingesetzten Copolymeren nicht sehr groß sind, weichen auch die Daten, die den Polymerabbau genauer beschreiben, nur wenig voneinander ab (Tabelle 4.9). Von einer vollständigen Terminierung der Polymerketten mit *N*-Oxyl kann aufgrund der Umsatzwerte auch hier nicht ausgegangen werden.



Tab. 4.9: Charakteristische Daten zu den abgebauten MMA/EHA-Copolymeren,  $t_{US} = 180 \text{ min.}$

Polymer	$T_g [^{\circ}\text{C}]$	$N_b$	$x_i \cdot 10^3 [\text{mol/L}]$	Umsatz
P(MMA-co-EHA) 1	10	2,8	0,8240	79 %
P(MMA-co-EHA) 2	10	4,1	0,9045	83 %

Obwohl P(MMA-co-EHA) 2 eine kleinere molare Masse als P(MMA-co-BuA) 2 besitzt, ist die nach dem Abbau erhaltene zahlenmittlere Molmasse niedriger. Der höhere MMA-Anteil in diesem Copolymer führt vermutlich zu einer größeren Steifigkeit der Ketten und verbessert dadurch das Abbauverhalten.

Beim Abbau von P(MMA-co-EHA) 2 in Gegenwart von Jod mit  $P_{US} = 63 \text{ W}$  zur Bestimmung des Terminierungsgrades resultiert ein Verhältnis von  $V = 0,5$  (Gl. 4.2).

#### 4.1.2.5 Abbau von P(MMA-co-AN)

Das Edukt für den Abbau mittels Ultraschall von P(MMA-co-AN) hat eine mittlere Molmasse von  $M_{n,0} = 168.500 \text{ g/mol}$ . Das Verhältnis der Monomere MMA/AN im Copolymer beträgt 66/44 mol%. Der zeitliche Verlauf der Molmasse und der Polydispersität während der Beschallung ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

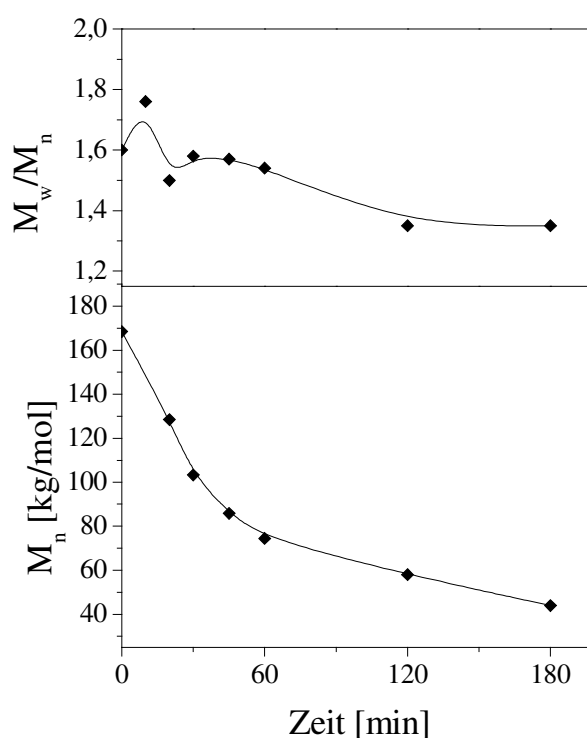


Abb. 4.25: Ultraschall-Abbau von P(MMA-co-AN);  $I_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , OH-TEMPO (MW 130).

Infolge des Abbaus kann die zahlenmittlere Molmasse auf ein Viertel des Anfangswertes gesenkt werden. Über die weitere Auswertung des Abbauverhaltens gibt Tabelle 4.10 einen Überblick.

Tab. 4.10: Charakteristische Daten des abgebauten MMA/AN-Copolymers;  
 $t_{US} = 180 \text{ min.}$

Polymer	$T_g [^{\circ}\text{C}]$	$N_b$	$x_t \cdot 10^3 [\text{mol/L}]$	Umsatz
P(MMA-co-AN)	93	2,8	0,8396	77 %

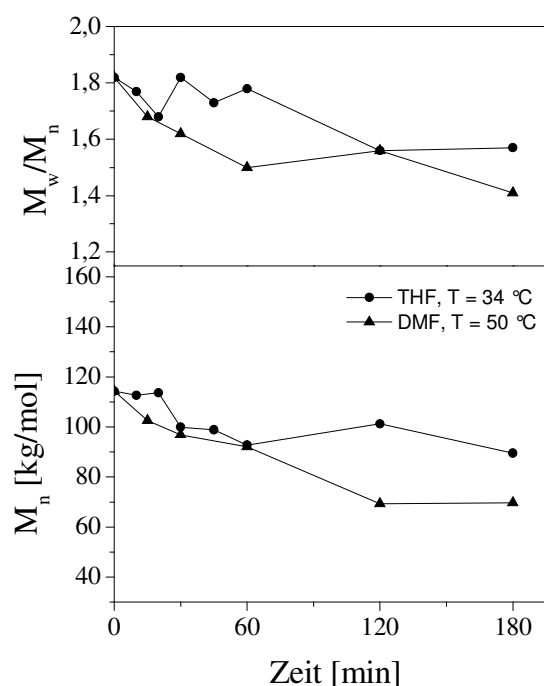
Bei der Untersuchung des Abbaus eines S/AN-Copolymers mit  $M_{n,0} = 100.000 \text{ g/mol}$  in Chloroform wurde eine geringere Molmassenabnahme festgestellt als bei vergleichbaren PS- und PMMA-Proben in Toluol.<sup>28</sup> Die Ursache hierfür ist vermutlich der höhere Dampfdruck von Chloroform (210 hPa), durch den die Implosionen der Kavitationsblasen gedämpft und somit die Auswirkung der Kavitation gemindert wird.

Die Bestimmung des Terminierungsverhältnisses mit Jod ergibt wie bei den zuvor untersuchten Proben einen Wert von  $V = 0,5$ . Bezüglich der Terminierung durch einen Radikalfänger sind bei Homo- und Copolymeren keine Unterschiede festzustellen.

#### 4.1.2.6 Abbau von PVC

Für den Abbau von PVC stand ein technisches Produkt mit relativ geringer molarer Masse ( $M_{n,0} = 114.300 \text{ g/mol}$ ) zur Verfügung. Eine Schwierigkeit bei der experimentellen Durchführung ist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels. Das Polymer ist in Toluol nicht löslich, jedoch in THF und DMF. Ein Nachteil von THF ist dessen Dampfdruck, der mit 200 hPa vergleichsweise hoch ist. Dadurch werden die Implosionen der Kavitationsblasen gedämpft und so die Wirkung der Kavitation gemindert. Wie Abbildung 4.26 zeigt, sind bei Verwendung von THF sowohl die Abnahme der molaren Masse als auch die der Polydispersität recht gering. DMF hat einen niedrigen Dampfdruck (4 hPa). Allerdings konnte die Temperatur während der Ultraschall-Einwirkung nicht unter  $50^{\circ}\text{C}$  gebracht werden. Trotz der höheren Reaktionstemperatur ist hier eine stärkere Reduzierung von Molmasse und Polydispersität zu beobachten.

Abb. 4.26: Abbauverhalten von PVC in verschiedenen Lösemitteln;  $P_{US} = 63 \text{ W}$ , OH-TEMPO (MW 153, 163).



In beiden Fällen sind jedoch die molaren Massen der nach 180 min erhaltenen Produkte mit  $M_n = 70.000$  bzw.  $90.000 \text{ g/mol}$  relativ hoch.

Bei einem Vergleich des Abbauverhaltens von PS in Toluol, PMMA in Toluol und PVC in DMF, wobei  $M_{n,0}$  der eingesetzten Polymere etwa gleich war, wurde festgestellt, dass PS und PMMA auf unter  $60.000 \text{ g/mol}$  abgebaut werden konnten, während bei PVC ein Wert von  $M_n = 70.000 \text{ g/mol}$  erhalten wird.<sup>28</sup> Der geringe Abbau von PVC ist möglicherweise auf das Lösungsmittel zurückzuführen, da dieses darauf Einfluss nimmt, ob das gelöste Polymer sehr dichte oder stark aufgeweitete Knäuel bildet. Liegen die PVC-Ketten in DMF in aufgeknäulter Form vor, so kann ein verminderter Abbau resultieren. Angaben zum Exponenten  $\alpha$  der Mark-Houwink-Gleichung<sup>32</sup>, der die Durchströmung und somit die Aufweitung eines Polymers in einem bestimmten Lösungsmittel widerspiegelt, sind lediglich für PVC in THF, nicht aber für PVC in DMF in der Literatur beschrieben.<sup>146</sup> Ein direkter Vergleich der beiden Systeme anhand dieses Wertes ist daher nicht möglich. Eine Abschätzung der Löslichkeit kann mithilfe des Hildebrand-Parameters  $\delta_i$  erfolgen, der ein Maß für die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen darstellt.<sup>32</sup> Die Differenz der Löslichkeitsparameter von Lösungsmittel ( $\delta_1$ ) und Polymer ( $\delta_2$ ) sollte möglichst gering sein, da sie proportional der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  ist. Diese darf nur einen geringen positiven Wert annehmen, um eine negative freie Energie  $\Delta G_m$  zu

gewährleisten. Für das System THF/PVC kann eine Differenz  $|\delta_1 - \delta_2| = 1,38 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  ermittelt werden, für DMF/PVC liegt sie mit  $|\delta_1 - \delta_2| = 1,62 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  etwas höher.<sup>146</sup> Dies bedeutet, dass THF das bessere Lösungsmittel für PVC ist. Es lässt sich daraus folgern, dass die PVC-Ketten in THF stärker aufgeweitet vorliegen als in DMF. Unter diesem Aspekt sollte in THF ein stärkerer Abbau erfolgen, dem jedoch der negative Einfluss des hohen Dampfdrucks auf die Kavitation entgegenwirkt.

Dass nur ein schwacher Abbau stattfindet, wird ebenso bei der Ermittlung der Kettenspaltungen und des Umsatzes ersichtlich (Tabelle 4.11).

Tab. 4.11: Charakteristische Daten des abgebauten PVC;  $t_{US} = 180 \text{ min.}$

Lösungsmittel	$N_b$	$x_t \cdot 10^3 \text{ [mol/L]}$	Umsatz
DMF	0,7	0,3007	42 %
THF	0,3	0,1420	11 %

Die Ermittlung des Terminierungsverhältnisses war nicht möglich, da vermutlich Jod durch DMF komplexiert wurde und daher abweichende Absorptionswerte gemessen wurden.

Die mittels Ultraschall in Gegenwart von OH-TEMPO abgebauten PVC-Proben sind wahrscheinlich nur zu einem geringen Teil *N*-Oxyl-terminiert. Infolgedessen ist ihr Einsatz als Makroinitiatoren möglicherweise problematisch. Der Anteil *N*-Oxyl-funktionalisierter Ketten, der bei der Polymerisation mit Styrol zu Blockcopolymeren umgesetzt wird, kann allerdings in dem Polymergemisch als Verträglichkeitsvermittler fungieren.

#### 4.1.2.7 Einfluss der Molekülstruktur auf den Polymerabbau

Im Zusammenhang mit den untersuchten Copolymeren wurde auf die Abhängigkeit des Polymerabbaus von der Flexibilität der Ketten hingewiesen. Um auf diesen Sachverhalt genauer einzugehen, werden nachfolgend die Polymere mit ihren Abbaudaten gegenübergestellt (Tabelle 4.12). Da sich die Struktur der Makromoleküle in der Glasübergangstemperatur äußert, sind diese als charakteristisches Merkmal zusätzlich aufgeführt. Für direkte Vergleiche müssen stets die Anfangsmolmassen

berücksichtigt werden. Daher werden bei PMMA und PBuMA die Edukte mit den niedrigsten  $M_{n,0}$ -Werten herangezogen.

Tab. 4.12: Vergleich der abgebauten Polymere.  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $t_{US} = 180 \text{ min}$  in Toluol..

Polymer	M1/M2 [mol%]	$T_g$ [°C]	$M_{n,0}$ [g/mol]	$M_{n,180}$ [g/mol]	$N_b$	$x_i \cdot 10^3$ [mol/L]	Umsatz
PMMA 1		115	196.900	35.900	3,9	1,1388	86 %
PBuMA 1		20	231.400	37.800	5,1	1,1066	86 %
P(MMA/BuA) 1	35/65	-10	156.900	66.800	1,3	0,4298	64 %
P(MMA/BuA) 2	50/50	0	307.600	74.100	3,2	0,5122	85 %
P(MMA/EHA) 1	67/33	10	166.900	44.500	2,8	0,8240	79 %
P(MMA/EHA) 2	67/33	10	228.200	44.500	4,1	0,9045	83 %
P(MMA/AN)	66/44	93	168.500	44.000	2,8	0,8396	77 %

In der Literatur wird hauptsächlich das Abbauverhalten von Homopolymeren behandelt. Untersuchungen zum Abbau von Copolymeren sind seltener, und es gibt widersprüchliche Aussagen darüber, ob die Struktur des Polymers Einfluss auf den Abbau hat. Die erhaltenen Ergebnisse deuten allerdings darauf hin. Insbesondere heben sich die MMA/BuA-Copolymere von den anderen Polymeren ab. Sie enthalten vergleichsweise geringe Anteile an MMA, so dass  $T_g \leq 0 \text{ °C}$  resultiert, und die US-Produkte weisen nach der Beschallung eine vergleichsweise hohe Molmasse auf. Die Copolymere P(MMA/EHA) und P(MMA/AN), bei denen MMA den Hauptanteil darstellt, werden auf etwa 45.000 g/mol abgebaut. Bezüglich der erzielten Molmasse findet bei den Homopolymeren PMMA und PBuMA der stärkste Abbau statt. Diese Unterschiede lassen sich nicht allein auf die Kettensteifigkeit zurückführen, denn in diesem Fall hätte die molare Masse des MMA/AN-Copolymers stärker reduziert werden müssen als die von P(MMA-co-EHA) 1. Die Differenz der erhaltenen Molmassen nach dem Abbau von PBuMA 1 und P(MMA-co-EHA) 2 kann ebenfalls nicht mit den  $T_g$ s erklärt werden, da sie sich nur wenig unterscheiden. Die Ergebnisse lassen eher darauf schließen, dass die Abbaugrenze bei Copolymeren allgemein bei höheren  $M_n$ -Werten liegt als bei Homopolymeren. Die Ursache hierfür könnte die unregelmäßige Abfolge der unterschiedlichen Monomereinheiten sein. Entlang der Polymerkette verteilen sich Sequenzen mit hoher Steifigkeit (MMA), zwischen denen flexiblere Sequenzen liegen (Comonomere), so dass für das gesamte Molekül eine gewisse Inhomogenität resultiert. Bei der Bestrahlung mit Ultraschall reicht die partielle Flexibilität möglicherweise aus, um Bindungsspaltungen zu erschweren. Dass

dieser Effekt bei den verwendeten MMA/BuA-Copolymeren deutlicher in Erscheinung tritt als bei den anderen Copolymeren, ist darauf zurückzuführen, dass sie vergleichsweise geringe MMA-Anteile enthalten und somit die flexiblen Bereiche überwiegen.

#### 4.1.2.8 Zusammenfassung

Die Beschallung mit Leistungseinträgen von 49 W und 63 W, sowie die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen im Bereich 20-40 °C führen zu einem effizienten Polymerabbau. Bei Verwendung eines Edukts mit hoher Molmasse und relativ enger Molmassenverteilung kann ein nahezu vollständiger Umsatz erzielt werden. Beim Abbau von Polymethylmethacrylat und Poly-*n*-butylmethacrylat in Gegenwart verschiedener Nitroxide werden bezüglich  $M_n$  und  $PD$  ähnliche Produkte erhalten. Die Verwendung unterschiedlicher Copolymere zeigt, dass sich diese beim sonochemischen Abbau anders verhalten als Homopolymere. Offensichtlich hat neben der Anfangsmolmasse auch die Copolymerzusammensetzung eine entscheidende Bedeutung für das Abbauverhalten.

#### 4.1.3 Synthese der Blockcopolymere

Die in Abschnitt 4.1.2 hergestellten Makroinitiatoren (MI) werden durch Polymerisation mit Styrol zu Blockcopolymeren umgesetzt. Aus den experimentellen Daten der kontrollierten radikalischen Polymerisation und der Analyse der Produkte sollen Rückschlüsse auf die Verhältnisse von terminiertem und nicht terminiertem Anteil der Makroinitiatoren gezogen werden. Dies soll einerseits anhand des Reaktionsverlaufs der Polymerisation, sowie durch Berechnungen auf Basis der GPC-Doppeldetektion geschehen. Andererseits können die Produkte aus den Polymerisationen durch Fraktionierungen aufgetrennt und durch differentialkalorimetrische und rheologische Messungen analysiert werden. Diese produktspezifischen Werte können zur Charakterisierung herangezogen werden, wodurch eine Aussage zur Qualität der Terminierung gemacht werden kann.

Aufgrund der hohen Molmassen der Makroinitiatoren und der daraus resultierenden hohen Viskosität in reinem Styrol erfolgten die Reaktionen in Lösung. Die Konzentration des Polymer-*N*-Oxyl-Adduktes betrug 6 mmol/L. Als zusätzlicher

Initiator wurde DCP mit einer Konzentration von 1,5 mmol/L verwendet. Die Reaktionen wurden bei 125 °C im Lösungsmittel Anisol durchgeführt

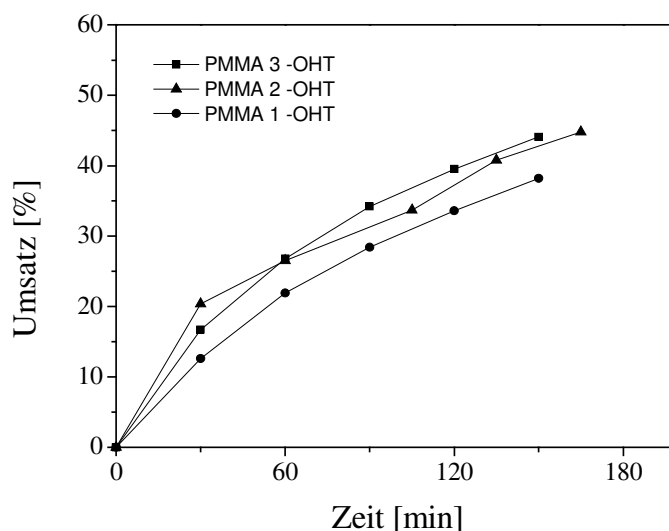
#### 4.1.3.1 Blockcopolymerisation mit *N*-Oxyl-terminiertem PMMA

##### Kontrollierte Styrolpolymerisation mit OH-TEMPO-terminiertem PMMA

Die Produkte aus dem PMMA-Abbau, die bei verschiedenen Reaktionsbedingungen erzeugt wurden (Kap. 4.1.2.1), können unterschiedliche Terminierungen aufweisen. Mit zunehmender Anfangsmolmasse der Polymere konnten beim Abbau höhere Umsätze erzielt werden. Damit kann ein höherer Terminierungsgrad verbunden sein. Zunächst wird überprüft, ob die Terminierung das Polymerisationsverhalten der PMMA-OH-TEMPO-Makroinitiatoren beeinflusst.

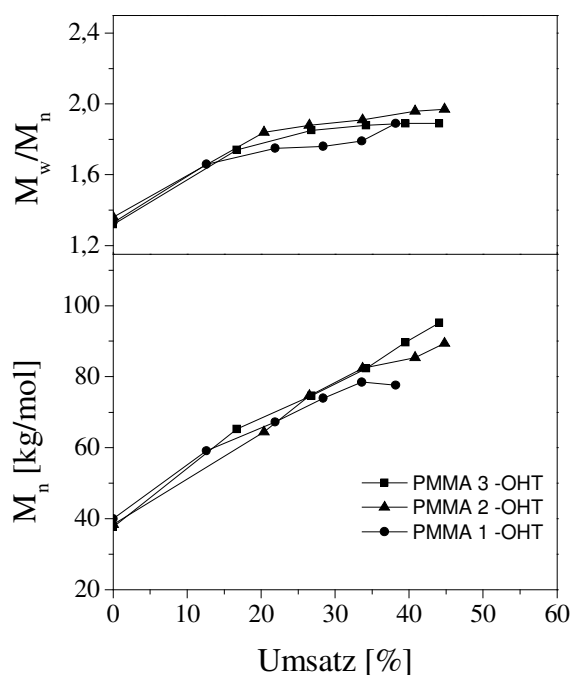
Für die Styrolpolymerisationen mit PMMA-OH-TEMPO, das aus PMMA mit unterschiedlichen Anfangsmolmassen hergestellt wurde (vgl. Tab. 4.2), werden in Abbildung 4.27 die Umsatzentwicklungen gezeigt. In Abbildung 4.28 sind die zahlenmittleren Molmassen und die Molmassenverhältnisse zu diesen Versuchen dargestellt.

Abb.4.27: Umsatz-Zeit-Verhalten bei den Styrolpolymerisationen mit sonochemisch hergestellten PMMA-OH-TEMPO-Addukten.  $T = 125\text{ °C}$ ,  $[DCP] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 135, 137, 139).



Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten betragen 17-20 %/h und liegen damit im Bereich der DCP-initiierten Styrolpolymerisation. Die verminderte Umsatzsteigerung ab etwa 30 % Umsatz kann auf die Abnahme der Radikalkonzentration infolge zunehmender Abbruchreaktionen und durch den Verbrauch des DCP zurückgeführt werden.<sup>137,138</sup>

Abb. 4.28: Entwicklung von Molmasse und Polydispersität mit dem Umsatz bei der Styrolpolymerisation mit PMMA-OH-TEMPO;  $T = 125\text{ °C}$ ,  $[DCP] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 135, 137, 139).

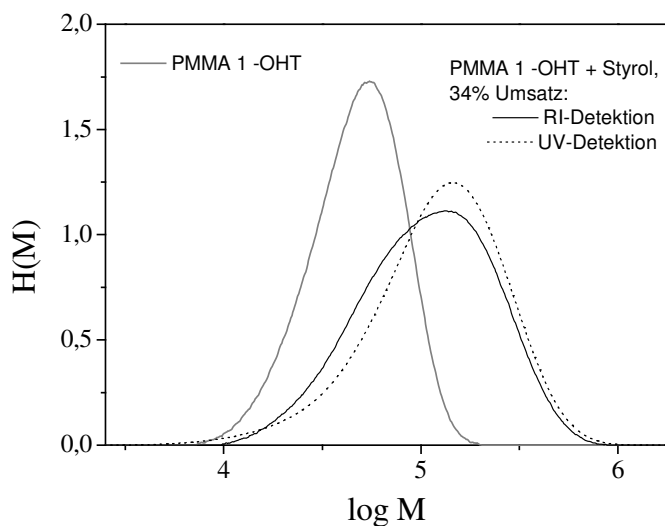


Beim Vergleich der umsatzabhängigen Entwicklung der molaren Massen und der Polydispersitäten sind keine Unterschiede festzustellen. Daher können keine Rückschlüsse auf eventuell unterschiedliche Terminierungsgrade gezogen werden. Ein linearer Anstieg der zahlenmittleren Molmasse mit dem Umsatz, wie er für die kontrollierte radikalische Polymerisation charakteristisch ist, ist in allen drei Fällen gegeben. Die Polydispersität weist relativ hohe Werte zwischen 1,6 und 2,0 auf. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die *PD*-Werte der eingesetzten Makroinitiatoren bei 1,31-1,33 liegen. Aus der Art der Herstellung der verwendeten Makroinitiatoren - durch Ultraschall hervorgerufene vielfache Kettenspaltungen in Gegenwart von Nitroxiden – resultieren sowohl einfach als auch doppelt terminierte Polymerketten, wodurch es parallel zu einseitigem und zweiseitigem Kettenwachstum kommt. BOTHE<sup>92</sup> zufolge verursacht dies nicht eine Verschlechterung der Polydispersität, wie er speziell für Gemische von Alkoxyaminen beweisen konnte. Der Grund für die erhöhten *PD*-Werte ist vielmehr darin zu sehen, dass es sich bei dem Produkt um ein Gemisch aus verschiedenen Spezies handelt. Neben dem gewünschten Blockcopolymer sind dies nicht-terminiertes PMMA - „toter“ Makroinitiator – sowie Styrol-Homopolymer. Deren unterschiedliche Molmassen führen zu einer breiten Molmassenverteilung. Einen Beleg dafür liefert die GPC-Doppeldetektion. Durch den Einsatz eines RI- und eines UV-Detektors werden von einer Probe zwei unterschiedliche Verteilungskurven erhalten, da das MMA-Homopolymer nicht UV-



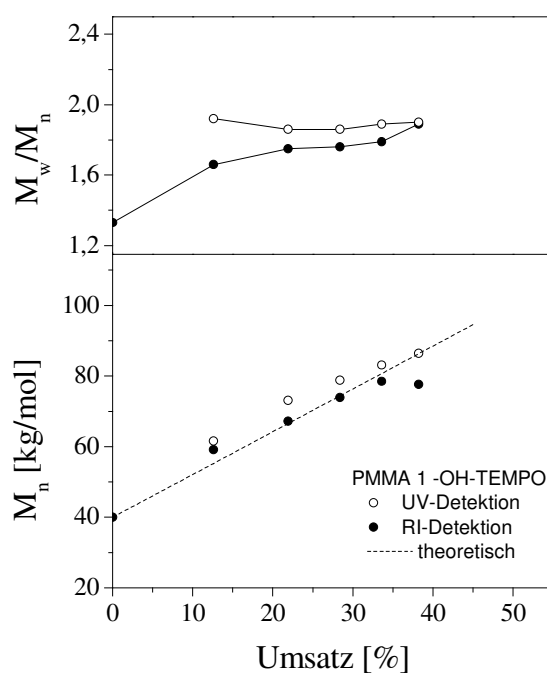
aktiv ist. Im RI-Detektor werden alle im Gemisch vorhandenen Polymere registriert, während in der UV-Detektion nur PS und PMMA-*b*-PS bzw. PS-*b*-PMMA-*b*-PS angezeigt werden (Abbildung 4.29).

Abb. 4.29: Vergleich der RI- und UV-detektierten Molmassenverteilungen bei der Styrolpolymerisation mit PMMA-OH-TEMPO,  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$  (MW 139).



In Abbildung 4.30 sind am Beispiel desselben Versuchs die zahlenmittlere Molmasse und die Polydispersität in Abhängigkeit vom Umsatz dargestellt. Theoretische  $M_n$ -Werte sind zum Vergleich abgebildet. RI- und UV-Detektion, sowie gemessene und theoretische Werte weichen hier kaum voneinander ab.

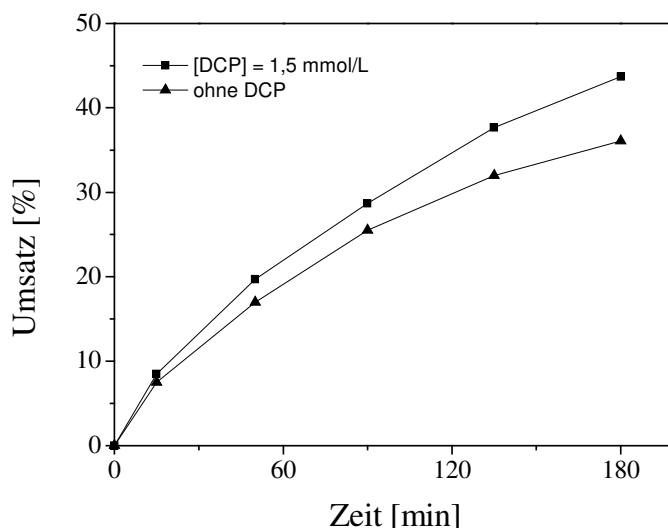
Abb. 4.30: Styrolpolymerisation mit PMMA-OH-TEMPO;  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{DCP}] = 1,5\text{ mmol/L}$ . Vergleich von RI- und UV-Detektion und theoretischer Molmasse (MW 139).



Generell sind die aus der RI-Detektion erhaltenen molaren Massen kleiner als die aus der UV-Detektion, da das nicht umgesetzte PMMA mit eingeht. Daher müssen auch Vergleiche von experimentellen mit theoretischen Molmassen kritisch betrachtet werden. Mit der Kenntnis, dass aus den Reaktionen mit den PMMA-*N*-Oxylen nicht reine Blockcopolymere hervorgehen und sich demzufolge die gemessenen  $M_n$ -Werte aus denen der Homopolymere und des Blockcopolymers zusammensetzen, ist eine Beurteilung hinsichtlich ihrer Eignung als Makroinitiatoren nur bedingt möglich. Die üblichen Kriterien wie linearer Molmassenzuwachs mit dem Umsatz und niedrige *PD* können hier nicht herangezogen werden, um eine Kontrolle der Polymerisation durch den Makroinitiator zu belegen und lassen auch keinen Rückschluss auf den Terminierungsgrad der unterschiedlich synthetisierten PMMA-OH-TEMPO-Addukte zu.

Zur Klärung, ob die im Vergleich zur thermischen Styrolpolymerisation hohen Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten allein durch die zusätzliche Initiierung durch DCP hervorgerufen werden, wurden Versuche ohne DCP durchgeführt. Die experimentellen Daten zeigen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit nur geringfügig durch DCP beeinflusst wird (Abbildung 4.31).

Abb.4.31: Vergleich von Umsatz vs. Zeit bei Styrolpolymerisationen mit und ohne DCP mit sonochemisch hergestelltem PMMA-OH-TEMPO,  $T = 125\text{ °C}$  (MW 206, 207).



Die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten können die Folge eines frühzeitig einsetzenden Geleffekts sein, da das Ansatzgemisch trotz der Verdünnung mit Anisol eine erhöhte Viskosität aufweist.

Der Einfluss von DCP auf die molaren Massen und Polydispersitäten wird in Abbildung 4.32 gezeigt. In Abbildung 4.33 sind zum Vergleich die GPC-Daten, die ohne DCP erhalten werden, dargestellt.

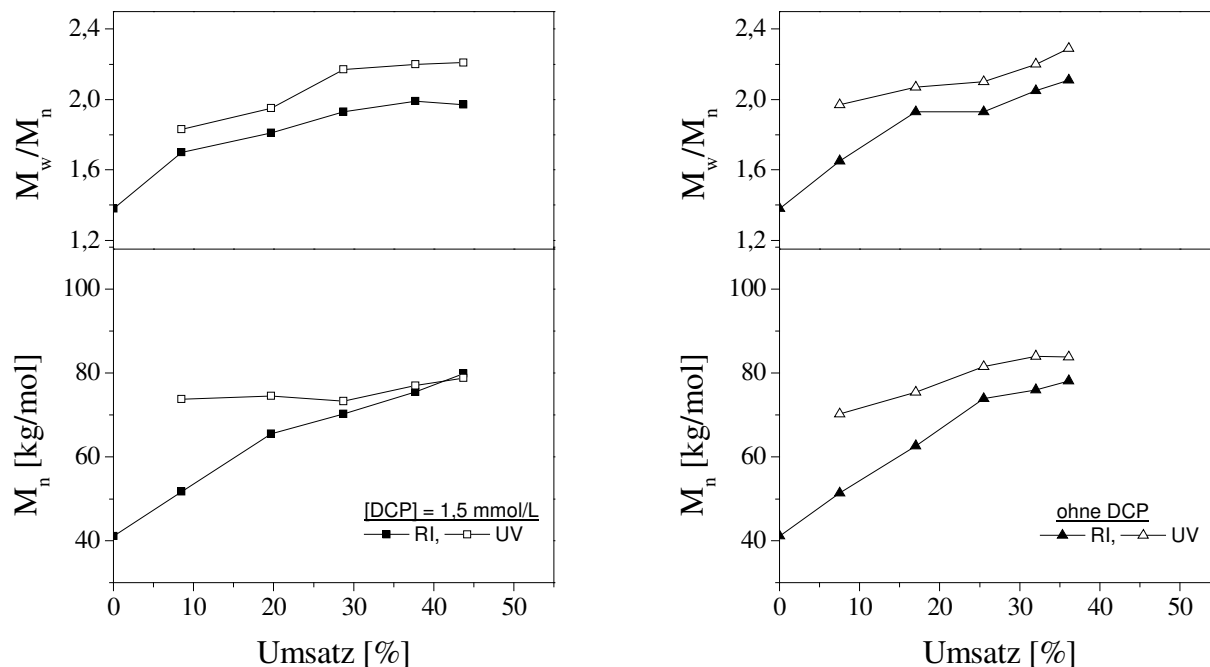


Abb. 4.32 und 4.33: Styrolpolymerisation mit sonochemisch hergestelltem PMMA-OH-TEMPO mit und ohne Zugabe von DCP;  $T = 125^\circ\text{C}$ . Vergleich der Molmassen und Polydispersitäten aus RI- und UV-Detektion (MW 206, 207).

Die Abweichung der  $M_n$ -Werte aus RI- und UV-Detektion ist i.A. bei Reaktionen mit DCP kleiner als ohne DCP. Des Weiteren werden mit DCP etwas niedrigere  $PD$ -Werte erhalten. Dies kann damit zusammenhängen, dass infolge der zusätzlichen Initiierung kürzere Polymerketten gebildet werden, deren molare Massen sich nicht so stark von dem nicht-terminierten PMMA unterscheiden.

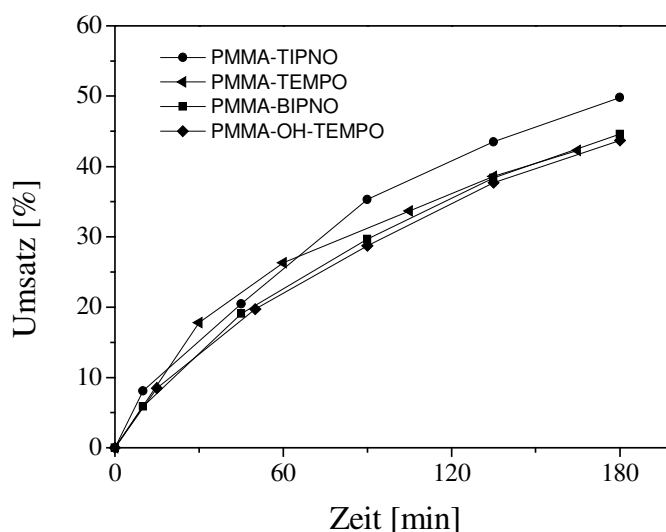
### Kontrollierte Styrolpolymerisation mit TIPNO-, TEMPO- und BIPNO-terminiertem PMMA

Durch den Einsatz von cyclischen und acyclischen  $N$ -Oxylen soll der Einfluss des Terminierungsgleichgewichts auf das Polymerisationsverhalten der PMMA-Makroinitiatoren untersucht werden. Das Gleichgewicht zwischen reversibel deaktivierten und aktiven Polymerradikalen wird von der Dissoziationsgeschwindigkeit der Polymer- $N$ -Oxyle bestimmt. Die C-O-Bindungsspaltung erfolgt erfahrungsgemäß mit acyclischen  $N$ -Oxylen leichter als mit cyclischen.<sup>85</sup>

Weiterführende Untersuchungen von MANDEL und DRACHE<sup>166,167</sup> haben gezeigt, dass Styrolpolymerisationen mit TIPNO- und BIPNO-Alkoxyaminen mit höheren Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten ablaufen als mit TEMPO-Alkoxyaminen. Die Ursache hierfür ist eine anfangs erhöhte Radikalkonzentration, die aus der sehr schnellen Dissoziation von PhEt-TIPNO und PhEt-BIPNO resultiert.

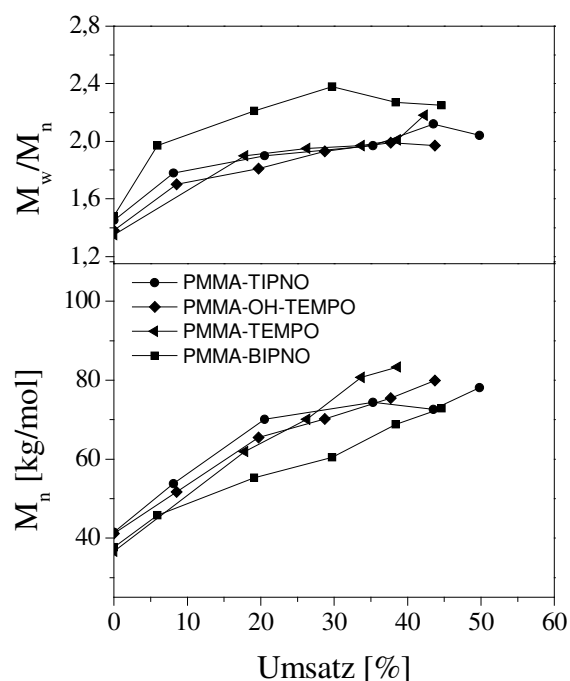
Die Umsatz-Zeit-Verläufe bei Polymerisationen mit PMMA 1, terminiert mit unterschiedlichen Nitroxiden, werden in Abbildung 4.34 gezeigt.

Abb.4.34: Umsatz-Zeit-Verhalten bei den Styrolpolymerisationen mit sonochemisch hergestellten PMMA 1-N-Oxyl-Addukten.  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{DCP}] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 136, 206, 221, 242).



Dabei sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen PMMA-TEMPO bzw. PMMA-OH-TEMPO und PMMA-TIPNO bzw. PMMA-BIPNO erkennbar. Somit können die aus den Alkoxyamin-Polymerisationen erhaltenen Erkenntnisse nicht mit diesen Untersuchungen bestätigt werden. Allerdings wurden die Alkoxyamine mit Konzentrationen von 30 und 50 mmol/L eingesetzt, während die MI-Polymerisationen mit einer verhältnismäßig geringen Konzentration von  $[\text{MI}] = 6\text{ mmol/L}$  durchgeführt wurden. Daher tritt hier der Effekt der Reaktionsbeschleunigung infolge einer höheren Radikalkonzentration nicht auf. Beim Vergleich der zahlenmittleren Molmassen und der Molmassenverhältnisse in Abhängigkeit vom Umsatz fällt das abweichende Verhalten von PMMA-BIPNO auf (Abbildung 4.35). Die mit ihm erzielten molaren Massen sind etwas kleiner und die  $PD$  liegt bei deutlich höheren Werten. Zur besseren Übersicht sind hier nur die Daten aus der RI-Detektion abgebildet.

Abb. 4.35:  $M_n$  bzw.  $PD$  vs. Umsatz bei Styrolpolymerisation mit PMMA 1-N-Oxyl-Addukten;  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[DCP] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 136, 206, 221, 242).



Die höhere  $PD$  bei Verwendung von PMMA-BIPNO ist möglicherweise ein Hinweis auf den Verlust der Reaktionskontrolle aufgrund einer sehr schnellen Dissoziation. PMMA-TIPNO verhält sich hierbei wie PMMA-TEMPO und PMMA-OH-TEMPO. Eine Aussage über die Terminierung von PMMA mit den unterschiedlichen Nitroxiden kann daher nicht gemacht werden.

### Bestimmung des Terminierungsgrades durch Berechnungen auf der Basis der GPC-Doppeldetektion

Nach einer von DRACHE<sup>28,27</sup> entwickelten Methode, die auf der Differenz zwischen RI- und UV-Detektion basiert, erfolgen Berechnungen des aktiven Makroinitiator-Anteils. In Tabelle 4.13 sind die berechneten terminierten Anteile der als Makroinitiatoren verwendeten PMMA-N-Oxyl-Addukte aufgelistet und werden nachfolgend diskutiert.

Tab. 4.13: Terminierte Anteile der PMMA-Makroinitiatoren nach Berechnungen anhand der GPC-Doppeldetektion. <sup>#</sup> aus <sup>28</sup>.

	No.	Polymer	N-Oxyl	US- Parameter	Polymerisations- Parameter	terminiert [ma.-%]
<b>a</b>	192/199	PMMA 1	OH-TEMPO	49 W	Lösung; DCP	33
	193/202	PMMA 1	OH-TEMPO	49 W	Lösung; DCP	39
	46/83 #	PMMA 1	OH-TEMPO	49 W	Lösung; DCP	48
<b>b</b>	58/76 #	PMMA 1	OH-TEMPO	89 W	Lösung; DCP	64
	111/125	PMMA 1	OH-TEMPO	35 W	Lösung; DCP	50
<b>c</b>	138/144	PMMA 1	OH-TEMPO	63 W	Lösung; ohne DCP	29
	193/203	PMMA 1	OH-TEMPO	49 W	Lösung; ohne DCP	28
<b>d</b>	134/139	PMMA 1	OH-TEMPO	63 W	Lösung; DCP	50
	123/135	PMMA 2	OH-TEMPO	63 W	Lösung; DCP	40
	131/137	PMMA 3	OH-TEMPO	63 W	Lösung; DCP	18
<b>e</b>	66/84 #	PMMA TP2	OH-TEMPO	49 W	Lösung; DCP	53
<b>f</b>	214/221	PMMA 1	TIPNO	49 W	Lösung; DCP	53
	214/222	PMMA 1	TIPNO	49 W	Lösung; ohne DCP	51
	216/233	PMMA 1	TIPNO	35 W	Lösung; DCP	54
	216/232	PMMA 1	TIPNO	35 W	Lösung; ohne DCP	42
	215/223	PMMA 3	TIPNO	49 W	Lösung; DCP	42
	215/224	PMMA 3	TIPNO	49 W	Lösung; ohne DCP	51
<b>g</b>	126/136	PMMA 1	TEMPO	63 W	Lösung; DCP	31
<b>h</b>	236/242	PMMA 1	BIPNO	49 W	Lösung; DCP	32
<b>i</b>	194/204	PMMA 1	OH-TEMPO	49 W	Masse; ohne DCP	15
<b>j</b>	4/72 #	PMMA 1	kein	49 W	Lösung; DCP	0

Es wurden größtenteils Versuche mit OH-TEMPO- und TIPNO-terminiertem PMMA 1 mit dieser Methode ausgewertet, so dass hieraus Rückschlüsse auf den Einfluss des Terminators gezogen werden können. Es kann festgestellt werden, dass die OH-TEMPO-Makroinitiatoren im Durchschnitt zu etwa 39 % terminiert sind (**a**, **b-2**, **c**, **d-1**) mit TIPNO beträgt die Terminierung im Mittel ca. 49 % (**f**). Mit TEMPO- und BIPNO-Makroinitiatoren wurden nur einzelne Versuche zur Berechnung herangezogen (**g**, **h**), so dass ein Vergleich nur bedingt möglich ist. Die hier erhaltenen Resultate von 31 bzw. 32 ma.-% sind möglicherweise nicht repräsentativ.

Inwiefern sich die unterschiedlichen Parameter beim Polymerabbau auf die Terminierung auswirken, lässt sich anhand der Berechnungen nicht vollständig klären, da in den meisten Fällen lediglich Einzelwerte vorliegen. Allgemeine Trends können daraus kaum abgeleitet werden, wie im Folgenden dargelegt wird.

Aus dem Vergleich von PMMA 1-OH-TEMPO-Makroinitiatoren, die mit unterschiedlichen Ultraschall-Leistungen hergestellt wurden (**a**, **b**, **d-1**), geht hervor, dass 63 W und 35 W eine identische Terminierung ergeben, während sie mit  $P_{US} = 49$  W geringer ist. Für den Abbau mit 89 W wurde der höchste Terminierungsgrad kalkuliert.<sup>28</sup> Erfolgen die Polymerisationen aber ohne Zugabe von DCP (Reihe **c**), sind die terminierten Anteile mit 63 W und 49 W gleich. Bei den PMMA 1-TIPNO-Addukten resultieren mit 35 W und 49 W nahezu gleiche Werte (**f**).

Eine mögliche Auswirkung der Ausgangsmolmasse des Polymers auf den terminierten Anteil kann lediglich an einzelnen Ergebnissen beurteilt werden. Die Abbaudaten, insbesondere die dort ermittelten Umsätze (vgl. Tab. 4.2), lassen vermuten, dass PMMA 2 und 3 einen höheren Terminierungsgrad als PMMA 1 aufweisen. Bei den Berechnungen für die PMMA-Proben 1, 2 und 3, die unter identischen Konditionen abgebaut wurden (Reihe **d**), wird jedoch eine entgegengesetzte Abfolge erhalten. Für das zum Vergleich herangezogene PMMA TP2-OH-TEMPO (**e**)<sup>28</sup> wurde ebenfalls eine bessere Terminierung berechnet, was im Gegensatz zu den Umsatzdaten beim Abbau steht. Demgegenüber treten bei den TIPNO-Makroinitiatoren keine wesentlichen Unterschiede zwischen PMMA 1 und 3 auf.

Etwas widersprüchliche Werte resultieren auch aus Polymerisationsversuchen mit und ohne zusätzlichen Initiator (Reihe **f**; **a-2**, **c-2**). Hierbei wurde das *N*-Oxyl-terminierte PMMA nach dem Abbau aufgeteilt, um es parallel in zwei Polymerisationen einzusetzen.

Der berechnete terminierte Anteil eines MI, der in einer Massepolymerisation umgesetzt wurde, ist nur halb so groß wie der eines in Lösung weiter polymerisierten MI (**c-2**) und **i**). Dabei dürften die Reaktionsbedingungen bei der Polymerisation keinen Einfluss auf den Terminierungsgrad haben.

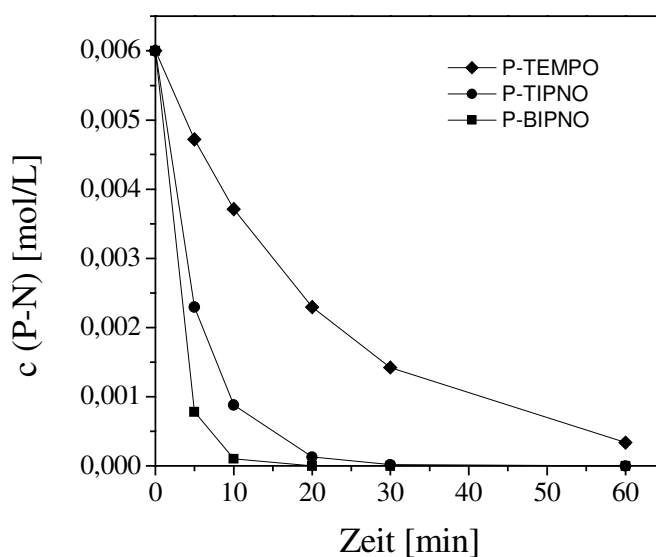
In einem „Blindversuch“ (**j**) wurde Styrol in Gegenwart von PMMA, welches ohne Terminator abgebaut wurde, polymerisiert.<sup>28</sup> In diesem Fall wurde erwartungsgemäß für den MI-Anteil 0 % berechnet.

Eine grundlegende Problematik bei den Berechnungen besteht darin, dass ein Blockcopolymer PMMA-*b*-PS mit der Molmasse  $M_n$  im UV-Detektor mit einer geringeren Intensität registriert als ein Homopolymer PS derselben Molmasse  $M_n$ . Im Gegensatz dazu werden sie im RI-Detektor mit gleicher Intensität detektiert. Daraus

resultiert eine relative Verschiebung der UV-detektierten Molmassenverteilung, die zu einer fehlerhaften Differenzbildung der Kurven führt.

Ein weiterer Fehler kann durch die Auftrennung der RI- und UV-Molmassenverteilungskurven entstehen. Diese ist bei den früh entnommenen Proben mit geringem Umsatz ausgeprägter als bei höheren Umsätzen. Infolgedessen nimmt die Genauigkeit bei der Ermittlung der Differenzverteilung mit zunehmendem Umsatz ab. Für die weitere Auswertung sind die ersten Datenpunkte maßgeblich, wobei die erste Probennahme nach 10-30 min Reaktionszeit erfolgte, die zweite nach 45-60 min. In dieser Zeitspanne ist erst ein Teil des PMMA-*N*-Oxyls dissoziiert, so dass der übrige Teil als „toter“ Makroinitiator erfasst wird. Abbildung 4.36 veranschaulicht die Unterschiede in der Dissoziation der *N*-Oxyl-Addukte. Die Daten wurden anhand von Styrolpolymerisationen mit Alkoxyaminen ermittelt,<sup>166,167</sup> lassen sich aber in ihrer Tendenz auf die PMMA-Makroinitiatoren übertragen.

Abb. 4.36: Zeitliche Abnahme der Alkoxyamin-Konzentration ( $T = 123\text{ °C}$ ) nach<sup>166,167</sup> als Beispiel für die Dissoziation unterschiedlich terminierter Makroinitiatoren.



Demzufolge spiegeln die berechneten Werte den aktiven MI-Anteil in der frühen Reaktionsphase wider. Der tatsächliche aktive Anteil liegt aufgrund der im weiteren Verlauf dissoziierenden Addukte höher. Die mit OH-TEMPO- und TIPNO-terminiertem PMMA 1 erhaltenen Ergebnisse stehen diesbezüglich im Einklang mit Untersuchungen an TEMPO- und TIPNO-Alkoxyaminen.<sup>64,85</sup> Der zu Beginn im Mittel höhere aktive Anteil der TIPNO-MI resultiert aus der schnelleren Dissoziation.



### Bestimmung des terminierten Anteils durch Fraktionierung

Eine weitere Methode, den Anteil an terminiertem PMMA zu bestimmen, stellt die Fraktionierung auf der Basis der unterschiedlichen Löslichkeiten von Polymeren dar. Die von MALHOTRA et al.<sup>19</sup> beschriebene Abtrennung eines mittels Ultraschall hergestellten PS-PMMA-Blockcopolymers von den entsprechenden Homopolymeren wurde hier angewendet. Nach eigenen Experimenten erwies es sich dabei als vorteilhaft, die Vorgehensweise umzukehren (Abbildung 4.37).

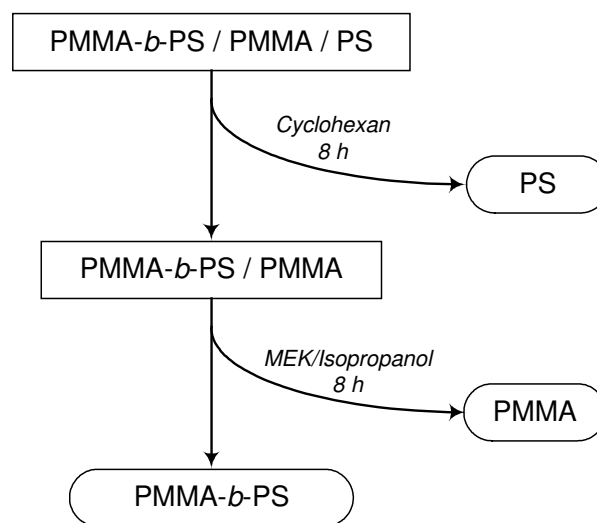


Abb. 4.37: Schematische Darstellung der Fraktionierung der Blockcopolymer/Homopolymer-Gemische mittels Siedepunkts-Extraktionen nach <sup>19</sup>.

In einer Soxhlet-Apparatur wurde zuerst das Styrol-Homopolymer mit Cyclohexan aus dem Produktgemisch herausgelöst. Aus dem als Feststoff zurückgebliebenen Blockcopolymer/PMMA-Gemisch wurde anschließend mit MEK/Isopropanol im Volumenverhältnis 3:7 das nicht terminierte PMMA abgetrennt.

Vorversuche hatten gezeigt, dass aus PMMA/PS-Lösungsblends die Homopolymere vollständig voneinander getrennt werden können.

Der zweite Schritt war allerdings in Gegenwart von Blockcopolymer problematisch, da sich dieses auch teilweise löste. Es musste aus der noch warmen Extraktionslösung abfiltriert werden. Eine vollständige Abtrennung war daher in einigen Fällen nicht möglich, so dass nur aus einem Teil der durchgeführten Extraktionen aussagekräftige Ergebnisse gewonnen werden konnten. Auch mit Acetonitril, wie von O'DRISCOLL et al.<sup>21</sup> vorgeschlagen wurde, war keine leichtere Abtrennung möglich. Insbesondere bei Proben mit kleinen Umsätzen war die Fraktionierung erschwert.

Neben der Bestimmung der Massenanteile der einzelnen Fraktionen im Polymer kann mit dieser Methode der „tote“ Anteil des Makroinitiators ermittelt werden. Dieser ergibt sich aus dem Massenverhältnis des abgetrennten PMMA zum PMMA-Gehalt des Polymers:

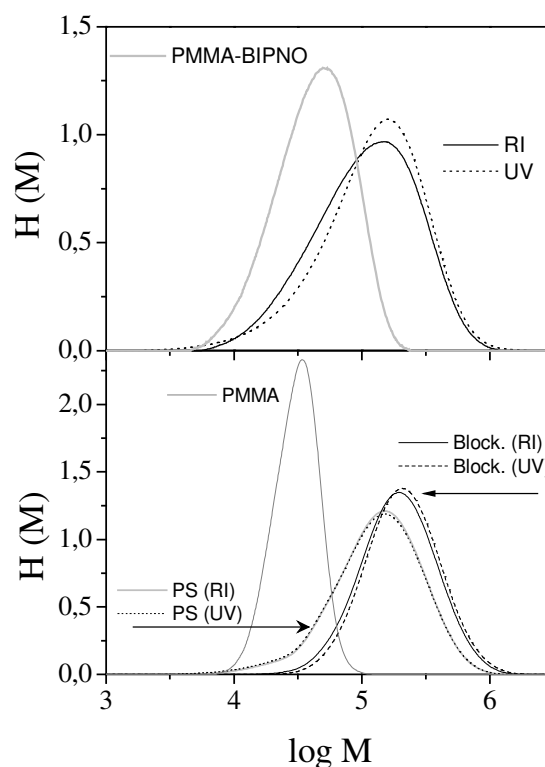
$$\text{PMMA ("tot")} [\text{ma.}\%] = \frac{m_{\text{PMMA (isoliert)}}}{m_{\text{PMMA-MI (Polymer)}}} \cdot 100 \quad (4.13)$$

$$m_{\text{PMMA-MI (Polymer)}} = m_{\text{PMMA-MI (Probe)}} = \frac{m_{\text{PMMA-MI (Ansatz)}} \cdot m_{\text{Probe}}}{m_{\text{Ansatz}}} \quad (4.14)$$

Die Bezeichnung „PMMA-MI“ in den Gleichungen 4.13 und 4.14 steht für das als Makroinitiator eingewogene PMMA-*N*-Oxyl.

Abbildung 4.38 zeigt eine Gegenüberstellung der Molmassenverteilungen vor und nach der Fraktionierung. Die im unteren Graphen dargestellten Verteilungskurven des Blockcopolymers dokumentieren die Abweichung von RI- und UV-Detektion, die bei den Berechnungen im vorherigen Abschnitt zu fehlerbehafteten Ergebnissen führte. Die Blockcopolymer-Fraktion weist im IR-Spektrum deutlich die für PS charakteristische Banden bei 1800, 1880 und 1944 cm<sup>-1</sup> auf und bei 1732 cm<sup>-1</sup> die für PMMA.

Abb. 4.38: Styrolpolymerisation mit PMMA-BIPNO,  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{DCP}] = 1,5\text{ mmol/L}$ .  
 Oben: Molmassenverteilungen des eingesetzten Makroinitiators und der ausgewählten Probe (38 % Umsatz) (MW 242).  
 Unten: Fraktionen des aufgetrennten Polymergemisches (MW 279).



Die Genauigkeit dieser Methode wird durch Massenverluste beeinträchtigt. Diese waren insbesondere bei Proben mit geringem Umsatz nicht vernachlässigbar, so dass meist nur eine Probe aus einem Versuch ausgewertet werden konnte.

Eine Übersicht der durch Fraktionierung ermittelten aktiven Makroinitiator-Anteilen, bezogen auf die MI-Gesamtmasse in der Probe, gibt Tabelle 4.14.

Tab. 4.14: Durch Fraktionierung ermittelte aktive Anteile der PMMA-Makroinitiatoren.

<i>No.</i>		<i>Polymer</i>	<i>N-Oxyl</i>	<i>US-Parameter</i>	<i>Polymerisations-Parameter</i>	<i>aktiv [ma.-%]</i>
<b>A</b>	236/242	PMMA 1	BIPNO	49 W	Lösung; DCP	82
<b>B</b>	214/221	PMMA 1	TIPNO	49 W	Lösung; DCP	84
<b>C</b>	196/206	PMMA 1	OH-TEMPO	49 W	Lösung; DCP	71
<b>D</b>	196/207	PMMA 1	OH-TEMPO	49 W	Lösung; ohne DCP	82
<b>E</b>	138/144	PMMA 1	OH-TEMPO	63 W	Lösung; ohne DCP	75
<b>F</b>	216/232	PMMA 1	TIPNO	35 W	Lösung; ohne DCP	51
<b>G</b>	214/222	PMMA 1	TIPNO	49 W	Lösung; ohne DCP	89
<b>H</b>	195/205	PMMA 3	OH-TEMPO	49 W	Lösung; ohne DCP	86
<b>I</b>	215/224	PMMA 3	TIPNO	49 W	Lösung; ohne DCP	91

Für die PMMA-Makroinitiatoren ergibt sich eine 72-91 %ige Terminierung. Die Werte liegen damit deutlich über den Anteilen, die anhand der Doppeldetektion

berechnet wurden. Dies erklärt sich daraus, dass für die Fraktionierungen Proben mit längeren Reaktionszeiten verwendet wurden ( $t = 90\text{-}150\text{ min}$ ). Die Dissoziation des MI sollte nach dieser Zeit vollständig sein (vgl. Abb. 4.36). Lediglich für das mit  $P_{US} = 35\text{ W}$  abgebaute Polymer wird ein geringerer aktiver Anteil ermittelt (**F**). In diesem Fall enthält das isolierte PMMA sowohl Polymere mit einer zahlenmittleren Molmasse von  $33.500\text{ g/mol}$  als auch solche mit dem doppelten Wert  $M_n = 68.000\text{ g/mol}$ . Dies lässt auf Kombinationsreaktionen zwischen PMMA-Bruchstücken schließen. Der vergleichsweise geringe Energieeintrag reicht hier vermutlich nicht aus, um die daraus entstehenden Ketten erneut zu spalten. Daher ist zu vermuten, dass hauptsächlich die Ultraschall-Leistung bei der Herstellung des Polymer-*N*-Oxyl-Adduktes den Terminierungsgrad beeinflusst. Wie bereits die Abbaudaten zeigten, ist ein Unterschied zwischen  $35\text{ W}$  und  $49/63\text{ W}$  festzustellen, jedoch kaum zwischen  $49\text{ W}$  und  $63\text{ W}$ . Auch die Anfangsmolmassen der Proben wirken sich nicht wesentlich aus, denn die PMMA 1- und PMMA 3-Makroinitiatoren unterscheiden sich in ihren terminierten Anteilen kaum (vgl. **D/H**, **G/I**). Wahrscheinlich enthalten beide Edukte kleinere Polymerketten, die nicht abgebaut werden, in ähnlichem Umfang. Ein Vergleich der verschiedenen *N*-Oxyle zeigt, dass mit OH-TEMPO offenbar ein etwas geringerer Terminierungsgrad erzielt wird als mit TIPNO und BIPNO. Größere Differenzen treten bei den Reaktionen mit und ohne DCP auf (vgl. **B/G**, **C/D**). Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Zunahme von Abbrüchen infolge der durch DCP erhöhten Radikalkonzentration, einschließlich Reaktionen von DCP-generierten Initiatorradikalen mit aktiven PMMA-Radikalen. Durch diese Nebenreaktionen wird die Anzahl der Makroinitiatormoleküle reduziert.

Die Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu dem in Abbauprobversuchen mit Jod ermittelten Terminierungsgrad (Kap. 4.1.2.1). Zum einen handelt es sich bei den Werten aus den Fraktionierungen formell um ein Massenverhältnis, während der Terminierungsgrad als Konzentrationsverhältnis bestimmt wird (Jodverbrauch in Relation zu den Kettenspaltungen, vgl. Gl. 4.3). Des Weiteren bedeutet ein Terminierungsverhältnis von  $V = 0,5$  nicht zwangsläufig, dass nur die Hälfte der Polymerketten funktionalisiert vorliegt. Da die ursprünglichen Ketten i. A. mehrfach gespalten werden, ist es wahrscheinlich, dass ein Großteil des abgebauten Polymers eine Funktionalisierung trägt (Abbildung 4.39).

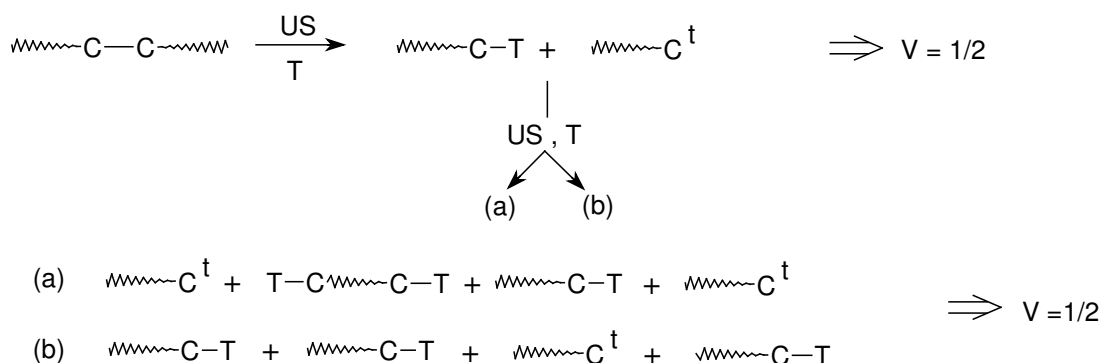
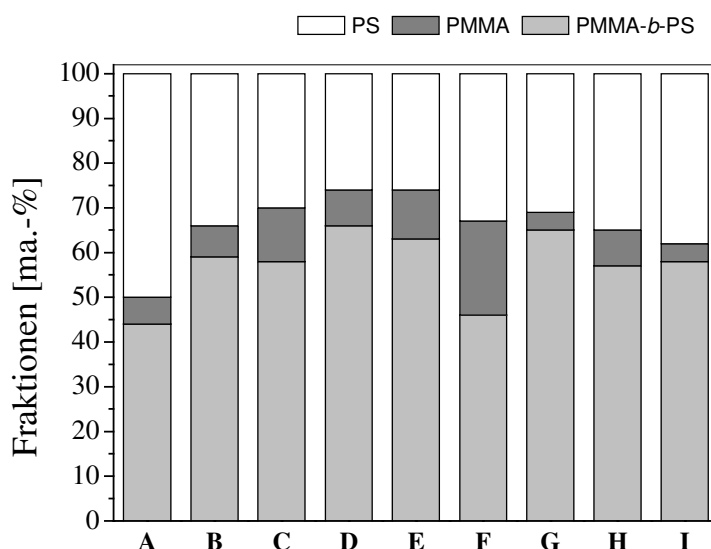


Abb. 4.39: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von Polymerketten beim Abbau durch Ultraschall.  $T = N\text{-Oxyl}$ ,  $\frac{1}{2} I_2$ .

In Abbildung 4.40 sind die Gewichtsanteile der einzelnen Fraktionen im Polymerisat dargestellt. Es ist anzumerken, dass die Umsätze der für die Auftrennung ausgewählten Proben zwischen 31 und 39 % liegen.



*Abb. 4.40: Durch Extraktion bestimmte Massenanteile der Homo- und Blockcopolymerfraktionen in den Polymergemischen. Zuordnung: vgl. Tab. 4.13.*

In den meisten Fällen ist das Blockcopolymer mit 57-65 ma.-% die Hauptkomponente in dem Polymergemisch. Es entsteht allerdings auch eine vergleichsweise große Menge an Styrol-Homopolymer. Es besteht die Möglichkeit, dass Polymerperoxide, die sich beim Abbau ebenfalls bilden können (vgl. Gl. 2.2), eine zusätzliche Initiierung hervorrufen.

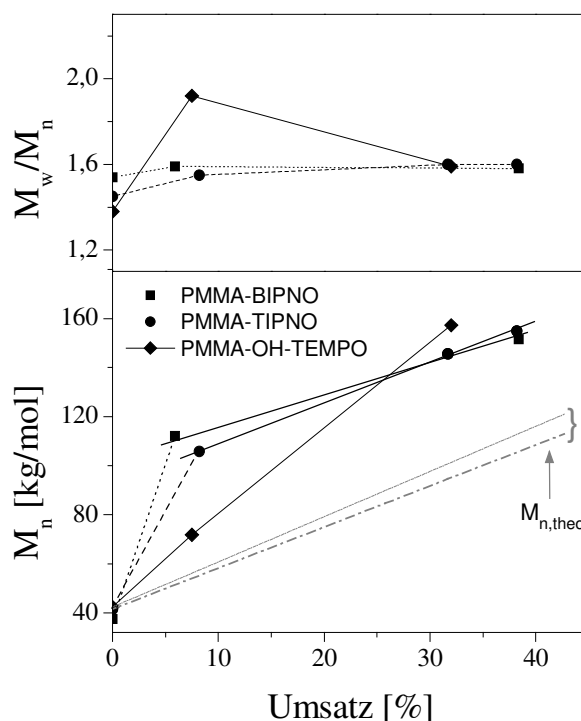
Die  $M_n$ -Werte der Blockcopolymere, aufgeführt in Tabelle 4.15, sind unerwartet hoch. Die  $PD$  liegt über 1,5; dabei sind jedoch die  $PD$ -Werte der eingesetzten Makroinitiatoren zu berücksichtigen.

Tab. 4.15: Molare Massen und Polydispersitäten der sonochemisch hergestellten PMMA-N-Oxyle und der mit ihnen synthetisierten Blockcopolymere.

	PMMA-N-Oxyl		Blockcopolymer	
	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$
<b>A</b>	37700	1,48	151500	1,58
<b>B</b>	41600	1,49	145200	1,56
<b>C</b>	42400	1,38	147100	1,62
<b>D</b>	42400	1,38	157200	1,59
<b>E</b>	38500	1,35	140400	1,58
<b>F</b>	44700	1,52	136100	1,60
<b>G</b>	41600	1,49	154800	1,60
<b>H</b>	41100	1,31	120300	1,62
<b>I</b>	40500	1,54	119400	1,70

Abbildung 4.41 zeigt die umsatzabhängigen Entwicklungen von  $M_n$  und  $PD$  für das Blockcopolymer bei den Polymerisationen mit PMMA 1-BIPNO, PMMA 1-TIPNO und PMMA 1-OH-TEMPO (Tab. 4.14 A, D, G). Zum Vergleich ist der Bereich des theoretischen Molmassenzuwachses dargestellt, der MI-Polymerisationen mit 82-89 % aktivem MI-Anteil entspricht.

Abb. 4.41: GPC-Daten der Blockcopolymer-Fraktion im Verlauf der Styrolpolymerisation mit PMMA – Makroinitiatoren;  $T = 125\text{ °C}$  (MW 207, 222, 242).  $M_{n,theo}$  entspricht dem MI-Wachstum mit 82-89 % aktivem Anteil.



Die Auftragung macht deutlich, dass die Molmassenzunahme anfangs mit dem OH-TEMPO-MI besser kontrolliert verläuft als mit den TIPNO- und BIPNO-MI. Bei fortschreitender Reaktion hingegen (Umsatz > ca. 8 %) verhält sich  $M_n$  vs. Umsatz mit

TIPNO- und BIPNO-MI gemäß einer *N*-Oxyl-kontrollierten radikalischen Polymerisation, während die Molmasse mit dem OH-TEMPO-MI weiterhin mit erheblicher Abweichung zum theoretischen Verlauf anwächst.

Aus den experimentellen Daten der BIPNO- und TIPNO-MI-Polymerisationen (Abb. 4.41) geht nicht eindeutig hervor, bei welchem Umsatz der unkontrollierte Verlauf in ein kontrolliertes Reaktionsverhalten übergeht. Die ersten Proben dieser Versuche weisen Umsatzwerte von 6-8 % auf. Es ist denkbar, dass die Reaktionskontrolle schon bei kleineren Umsätzen einsetzt.

Prinzipiell wird ein starker Anstieg der Molmasse durch eine sehr niedrige Polymerradikal-Konzentration verursacht. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass bei Reaktionsbeginn die aus der Dissoziation der BIPNO- und TIPNO-MI resultierende Polymerradikal-Konzentration niedriger ist als die des OH-TEMPO-MI. Das Terminierungsgleichgewicht (Gl. 2.16) liegt i. A. bei Verwendung von acyclischen *N*-Oxylen stärker auf der Seite der Radikale, verglichen mit cyclischen *N*-Oxylen<sup>85</sup>, was Abb. 4.36 belegt. Es ist denkbar, dass das  $M_n$ -Umsatz-Verhalten der Blockcopolymere aus einer Verzögerung bei der Dissoziation der PMMA-*N*-Oxyl-Addukte resultiert und zudem durch unterschiedliche Geschwindigkeiten der Kombination beeinflusst wird. Beide Aspekte werden im Folgenden diskutiert.

Die verhältnismäßig langsame Terminierung der wachsenden Polymerketten durch TIPNO und BIPNO kann für die unkontrollierte Monomeranlagerung bei den TIPNO- und BIPNO-MI verantwortlich sein. Dass TIPNO- und BIPNO-Alkoxyamine schneller dissoziieren und länger in der aktiven Form vorliegen, konnte in Untersuchungen von MANDEL und DRACHE<sup>166,167</sup> gezeigt werden. Hierbei wurden die Konzentrationen an freiem *N*-Oxyl während der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit PhEt-TEMPO, PhEt-TIPNO und PhEt-BIPNO bestimmt. Infolge der langsameren (Re-)Kombination von wachsender Polymerkette und *N*-Oxyl kommt es mit PhEt-TIPNO und PhEt-BIPNO anfänglich zu einem unkontrollierten Wachstum.

Die geringere Molmassenzunahme mit dem OH-TEMPO-MI belegt, dass die Kombination sehr schnell erfolgt und somit anfangs eine bessere Kontrolle gewährleistet ist. Da es nur wenige Datenpunkte zum Blockcopolymerwachstum gibt, kann nicht geklärt werden, ob das abweichende Verhalten des OH-TEMPO-MI repräsentativ ist.

Bei der Betrachtung des Polymerisationsverhaltens muss die Herstellung der Makroinitiatoren berücksichtigt werden. Aus Abbildung 2.1 geht hervor, dass beim sonochemischen Abbau die Makroradikale (I) und (II) entstehen. In Gegenwart von *N*-Oxylen werden die entsprechenden Addukte gebildet (Abbildung 4.42).

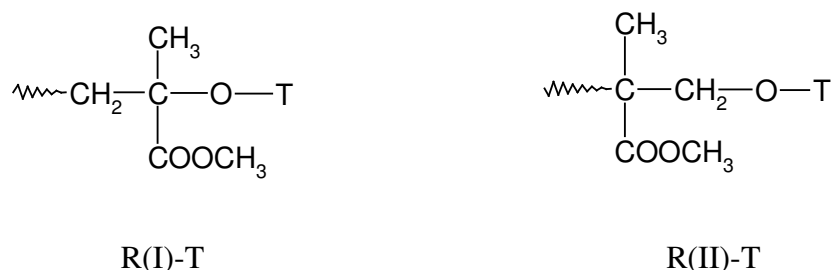


Abb. 4.42: Reversibel terminierte Kettenenden aus dem sonochemischen Abbau von PMMA in Gegenwart eines *N*-Oxyls \*O-T.

Diese können unterschiedliche Dissoziationskonstanten aufweisen, so dass es nicht zum gleichzeitigen Start der Reaktion kommt. Außerdem ist bei R(I)-T die Disproportionierung gemäß Abb. 2.4 möglich, bei der eine Polymerkette mit endständiger Doppelbindung und ein Hydroxylamin entstehen. Eine entsprechende Abbruchreaktion ist bei R(II)-T unwahrscheinlich. Daher liegt möglicherweise schon kurz nach dem Start der Polymerisation weniger R(I)-T als R(II)-T vor. In den Gleichungen 4.15-23 sind die einzelnen Reaktionen aufgeführt, die in diesem System unter Beteiligung der terminierten und aktiven Spezies R(I) und R(II) ablaufen können. Zur Vereinfachung wird nur eine Funktionalität pro Makroinitiator angenommen.





Zusätzlich müssen die Radikalerzeugung durch einen Initiator (DCP) und die thermische Selbstinitiiierung von Styrol sowie auch Abbrüche zwischen  $R(I)^*$ - und  $R(II)^*$ -Radikalen durch Kombination und Disproportionierung berücksichtigt werden. Die aufgestellten Gleichungen veranschaulichen, dass die Polymerisationen mit sonochemisch hergestellten Makroinitiatoren wesentlich komplexer sind als mit konventionellen Makroinitiatoren. In der radikalischen Polymerisation tritt normalerweise nur das tertiäre Radikal (I) auf. Folglich wurden nur die Reaktionen von  $R(I)-T$  betrachtet, während über die Reaktivität von  $R(II)-T$  nichts bekannt ist. Es kann vermutet werden, dass die Dissoziation dieses Addukts, bei der ein weniger stabiles primäres Radikal gebildet wird (Gl. 4.16), langsamer abläuft als die von  $R(I)-T$ , die ein tertiäres Radikal hervorbringt (Gl. 4.15). Sowohl der sprunghafte Molmassenanstieg im Falle von PMMA-TIPNO und PMMA-BIPNO als auch die Abweichungen von  $M_{n,theo}$  bei PMMA-OH-TEMPO lassen sich so erklären. Die zu Beginn ansteigende  $PD$  kann ebenso darauf zurückgeführt werden, dass kein zeitgleicher Start aller Polymerketten erfolgt. Hinzu kommt, dass auch die Addition der ersten Styroleinheiten an die PMMA-Kettenenden  $R(I)^*$  und  $R(II)^*$  mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten erfolgt (Gl. 4.19 u. 4.20). Die Unterschiede zwischen  $R(I)-T$  und  $R(II)-T$  sollten aufgehoben sein, sobald die Anlagerung von Styrol erfolgte.

Der Molmassenzuwachs des Styrol-Homopolymers verläuft bei allen MI-Polymerisationen analog dem Blockcopolymer-Wachstum, d.h. mit einem anfänglichen Sprung in  $M_n$ . Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die freie  $N$ -Oxyl-Konzentration zu Beginn nicht ausreichend für eine gute Reaktionskontrolle ist.

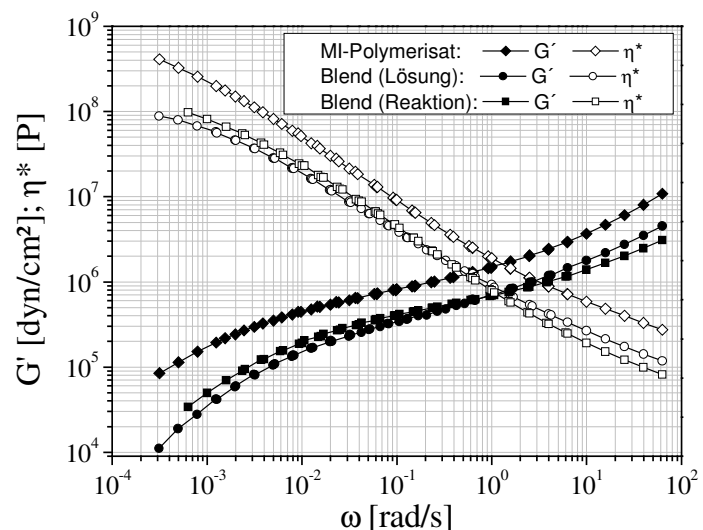
### **Nachweis der Bildung von Blockcopolymeren durch DSC und Rheologie**

Differentialkalorimetrische Untersuchungen ergeben sowohl für die Polymergemische als auch für die isolierten Blockcopolymere zwei Glasübergangstemperaturen. Die erste beträgt  $T_g = 110 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , die zweite zeigt sich schwach bei  $T_g = 128 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die  $T_g$ s der abgetrennten Homopolymere PMMA und PS betragen ca.  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der zweite Glasübergang im Blockcopolymer wird möglicherweise durch die Anordnung der Moleküle verursacht. Bei der teilweisen Entmischung von Blockcopolymeren aggregieren gleichartige Blöcke, woraus formal eine Verdopplung der Blocklänge

resultiert. Bei den PMMA-Blöcken kann dies eine Erhöhung der  $T_g$  hervorrufen. Bei der Probe aus dem Blindversuch<sup>28</sup> wird nur eine  $T_g = 103\text{ °C}$  gemessen.

Bei den rheologischen Untersuchungen werden Produkte aus den Makroinitiator-Polymerisationen mit Blends gleicher Zusammensetzung verglichen. Die Blends hierfür wurden zum einen durch gemeinsames Lösen und Füllen sowie durch Styrolpolymerisation in Gegenwart von PMMA hergestellt. Wie Abbildung 4.43 deutlich macht, führt das im Polymergemisch enthaltene Blockcopolymer zu einer Erhöhung der charakteristischen rheologischen Größen Speichermodul  $G'$  und komplexe Viskosität  $\eta^*$ . Zudem weist hier  $G'$  im niederfrequenten Bereich eine etwas geringere Steigung auf als bei den Blends. Dies ist auf die phasenvermittelnde Wirkung durch PMMA-*b*-PS und PS-*b*-PMMA-*b*-PS zurückzuführen, wie nachfolgend näher erläutert wird.

Abb. 4.43: Vergleich der rheologischen Größen bei einem Blockcopolymer enthaltenden Polymergemisch und bei Blends mit PMMA:PS = 50:50 ma.-%; Masterkurven,  $T_R = 130\text{ °C}$  (MW 72<sup>#</sup>, 167, 242).



Blends sind als heterogene Systeme durch eine mangelnde Adhäsion der Blendphasen als Folge schwacher Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gekennzeichnet und neigen zu Koaleszenz.<sup>139</sup> Ihre Stabilität gegenüber mechanischen Belastungen, beispielsweise im Verarbeitungsprozess, ist oftmals nicht ausreichend. Eine Verbesserung der Blendeigenschaften wird mit Hilfe von Verträglichkeitsvermittlern erzielt. Als solche eignen sich insbesondere Block- und Pfropfcopolymere, welche sich bevorzugt in der Phasengrenzfläche anordnen und somit die Adhäsionskräfte zwischen den Blendkomponenten verstärken. Außerdem wirken sie der Koaleszenz entgegen, wodurch eine feiner dispergierte Morphologie resultiert. Wie Untersuchungen von

FRIEDRICH et al. gezeigt haben, erhöht sich in Anwesenheit von Blockcopolymeren infolge der verbesserten Verträglichkeit der elastische Anteil (entspricht  $G'$ ), besonders bei niedrigen Frequenzen.<sup>140,141</sup> Zugleich kann in diesem Bereich eine geringere Zunahme der Elastizität mit der Frequenz festgestellt werden, verglichen mit Blends. Dies ist etwa vergleichbar mit der Ausbildung einer netzwerkähnlichen Struktur, die die Beweglichkeit der Polymerketten reduziert.<sup>142</sup> Dieser Effekt spiegelt sich auch im frequenzabhängigen Verhalten der komplexen Viskosität wider. Bei den Blends deutet sich mit abnehmender Frequenz ein konstanter Wert von  $\eta^*$  an (Abb. 4.43), wie es für temporäre, physikalische Netzwerke charakteristisch ist. Demgegenüber ist in dem Blockcopolymer enthaltenden Gemisch ein stetiger Anstieg dieser Größe mit Verringerung der Frequenz zu verzeichnen, was eher einer chemisch teilvernetzten Struktur nahe kommt. Analog zu den Netzpunkten stellt das Blockcopolymer die Verknüpfung der beiden Blendphasen dar.

Das abgebildete Verhalten des MI-Polymerisats ist repräsentativ für diese Produkte. Der unterschiedliche Blockcopolymergehalt äußert sich nicht in den untersuchten rheologischen Eigenschaften. Demnach kann in diesem System aus dem Verlauf von  $G'$  und  $\eta^*$  nicht der Grad der Kompatibilisierung abgeleitet werden.

### **Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Terminierung**

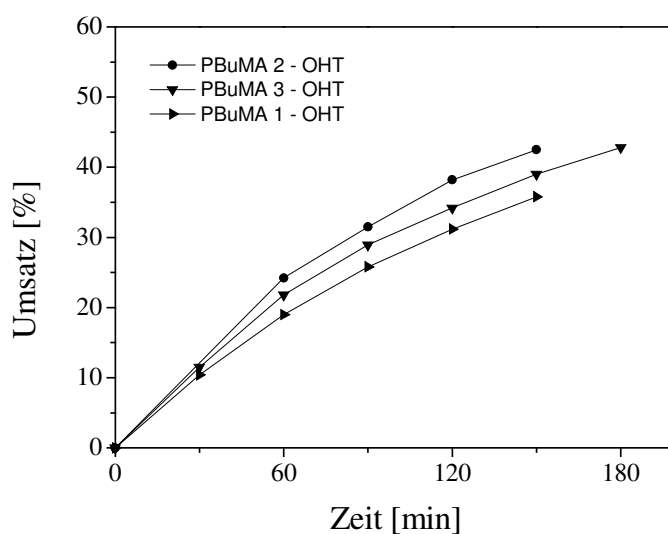
Die Auswertung der experimentellen Daten aus den Makroinitiator-Polymerisationen zeigen, dass die Bildung von Blockcopolymer sowohl durch das Polymerisationsverhalten ( $M_n$ ,  $PD$  vs. Umsatz) als auch durch rheologische Messungen an den Produkten nachgewiesen werden kann. Eine Quantifizierung des terminierten Anteils ist jedoch mit diesen beiden Methoden nicht möglich. Bei der Berechnung anhand der GPC-Doppeldetektion wird aufgrund der allmählichen Dissoziation des Makroinitiators ein zu geringer terminierter Anteil ermittelt. Am besten eignet sich die Fraktionierung der Produkte, da hier die genauen Verhältnisse der im Polymerisat enthaltenen Komponenten ermittelt werden können.

#### 4.1.3.2 Blockcopolymerisation mit *N*-Oxyl-terminiertem PBuMA

##### Kontrollierte Styrolpolymerisation mit OH-TEMPO-terminiertem PBuMA

Die Durchführung der Polymerisationen zur Herstellung von PBuMA-PS-Blockcopolymeren erfolgte analog denen in Kap. 4.1.3.1. Wie Abbildung 4.44 zeigt, betragen die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten, die mit den OH-TEMPO-terminierten PBuMA-Proben 1, 2 und 3 erzielt werden, 17-22 %/h. Dies ist vergleichbar mit den  $R_{Br.}$ -Werten der Polymerisationen mit PMMA-OH-TEMPO.

Abb.4.44: Umsatz-Zeit-Verhalten bei Styrolpolymerisationen mit sonochemisch hergestellten PBuMA-OH-TEMPO-Addukten;  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{DCP}] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 127, 128, 129).



Der Reaktionsverlauf kann hier ebenfalls mit der GPC-Doppeldetektion verfolgt werden. In Abbildung 4.45 sind zunächst die RI-Daten der drei MI-Polymerisationen dargestellt.

Die Entwicklung der zahlenmittleren Molmasse mit dem Umsatz ist bei den PBuMA-Proben 1, 2 und 3 sehr ähnlich. Die Polydispersitäten steigen zunächst an und bleiben dann zwischen 1,8-2,0. Es gibt keine Hinweise auf unterschiedlich starke Terminierungen, die sich aus den Unterschieden der Umsätze beim Abbau (vgl. Tab. 4.6) ergeben könnten.

Abb.4.45: Umsatzabhängiger Verlauf von Molmasse und Polydispersität bei Styrolpolymerisationen mit OH-TEMPO-terminiertem PBuMA;  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{DCP}] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 127, 128, 129).

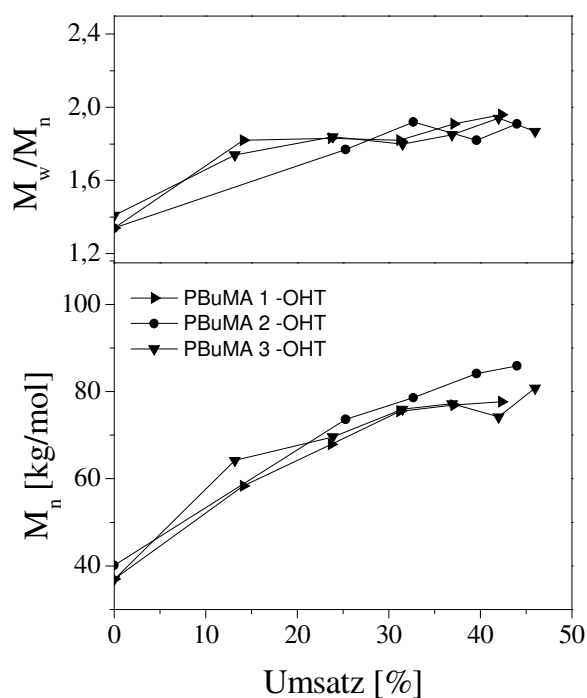


Abbildung 4.46 zeigt am Beispiel der Styrolpolymerisation mit dem Makroinitiator PBuMA 3-OH-TEMPO die molaren Massen und Polydispersitäten, die aus der GPC-Doppeldetektion resultieren.

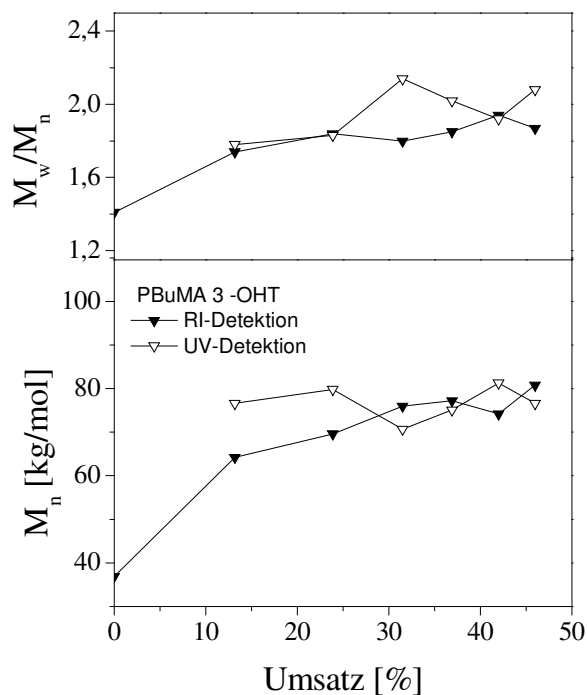


Abb.4.46: Vergleich der molaren Massen und Polydispersitäten bei der Styrolpolymerisation mit OH-TEMPO-terminiertem PBuMA 3, bestimmt mittels RI- und UV-Detektion (MW 129).

Bei den Polymerisationsprodukten handelt es sich um Gemische aus Blockcopolymer und Homopolymeren, so dass die GPC-Werte durch alle enthaltenen Komponenten

beeinflusst werden. In Kapitel 4.1.3.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass der Terminierungsgrad der Makroinitiatoren nicht aus den umsatzbezogenen Auftragungen von  $M_n$  und  $PD$  abgeleitet werden können. Die dort getroffenen Aussagen können auf das BuMA/S-System übertragen werden.

### Kontrollierte Styrolpolymerisation mit TIPNO- und BIPNO-terminiertem PBuMA

Die mit den *N*-Oxylen TIPNO und BIPNO terminierten PBuMA 2-Proben zeigen ein ähnliches Umsatz-Zeit-Verhalten (Abbildung 4.47) wie PBuMA 2-OH-TEMPO. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit beträgt ca. 20 %/h und liegt bei der Umsetzung ohne DCP nur wenig darunter. Dies kann auf die hohe Viskosität der Reaktionslösung zurückgeführt werden, die zu einer Verminderung der Abbruchreaktionen und damit zur Erhöhung von  $R_{Br}$  führt. Wie bei den PMMA-Makroinitiatoren wird der Umsatz vs. Zeit-Verlauf durch eine mögliche Änderung des Terminierungsgleichgewichts infolge der Verwendung acyclischer *N*-Oxyle nicht beeinflusst.

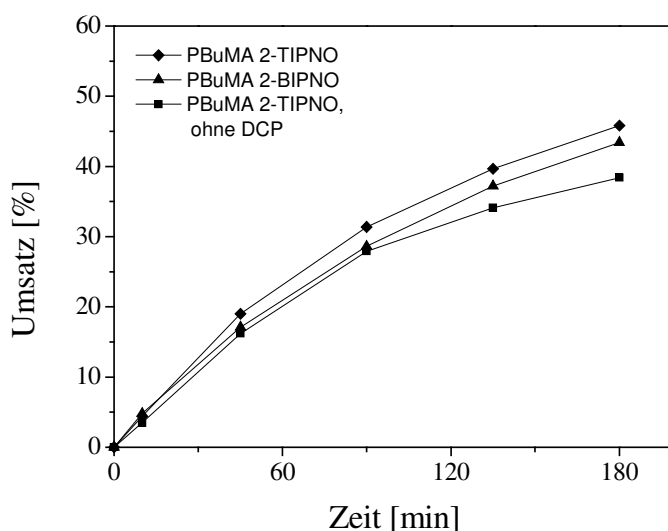


Abb.4.47: Umsatz-Zeit-Verhalten bei Styrolpolymerisationen mit TIPNO- bzw. BIPNO-terminiertem PBuMA 2;  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{DCP}] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 225, 226, 240).

In den Abbildungen 4.48 und 4.49 sind die mit RI- und UV-Detektion bestimmten Molmassen und Polydispersitäten bei den Polymerisationen mit PBuMA 2-TIPNO und PBuMA 2-BIPNO dargestellt. Auffällig ist bei der Reaktion mit dem TIPNO-terminierten PBuMA, dass die  $M_n$ -Werte aus der UV-Detektion kleiner als die aus der RI-Detektion sind. Beim Vergleich hinsichtlich des Nitroxides sind deutliche Unterschiede festzustellen. Mit TIPNO ergibt sich ein linearer  $M_n$ -Umsatz-Verlauf (RI-Detektion), und die erhaltenen Polydispersitäten sind niedriger als mit BIPNO.

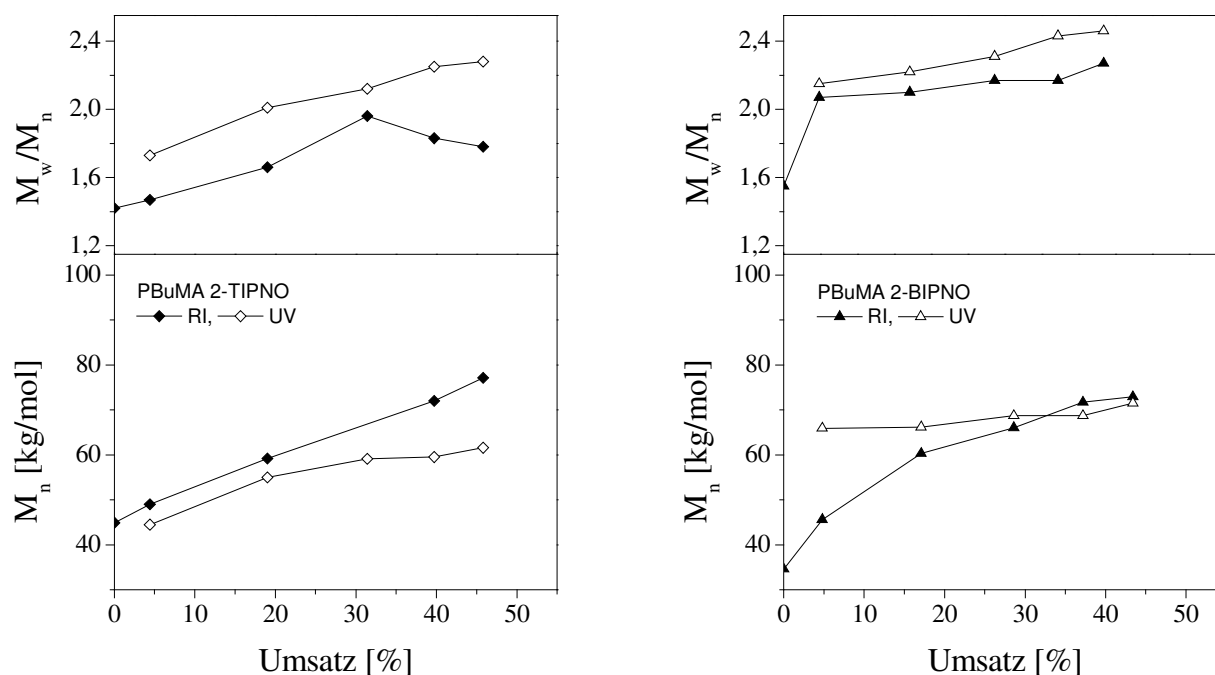


Abb. 4.48 und 4.49: Entwicklung von Molmasse und Polydispersität mit dem Umsatz bei Styrolpolymerisationen mit TIPNO- bzw. BIPNO-terminiertem PBuMA 2;  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{DCP}] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 225, 240).

Hinsichtlich der *PD* verhält sich PBuMA-BIPNO genau wie PMMA-BIPNO, so dass auch hier die rasche Dissoziation in Verbindung mit einer vergleichsweise langsamen Kombination als mögliche Ursache für einen Verlust der Reaktionskontrolle angesehen werden kann, wie es bei dem BIPNO-Alkoxyamin beobachtet wurde.<sup>166,167</sup>

### Bestimmung des Terminierungsgrades durch Berechnungen auf der Basis der GPC-Doppeldetektion

Analog zu den Versuchen mit PMMA-Makroinitiatoren werden die GPC-Daten aus RI- und UV-Detektion dazu benutzt, den terminierten Anteil zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 aufgeführt.

Tab. 4.16: Terminierte Anteile der PBuMA-Makroinitiatoren nach Berechnungen anhand der GPC-Doppeldetektion. <sup>#</sup> aus <sup>28</sup>

No.	Polymer	N-Oxyl	US-Parameter	Polymerisations-Parameter	terminiert [ma.-%]
116/127	PBuMA 1	OH-TEMPO	63 W	Lösung; DCP	46
117/128	PBuMA 2	OH-TEMPO	63 W	Lösung; DCP	56
118/129	PBuMA 3	OH-TEMPO	63 W	Lösung; DCP	23
218/225	PBuMA 2	TIPNO	49 W	Lösung; DCP	81
219/226	PBuMA 2	TIPNO	49 W	Lösung; ohne DCP	60
50/79 #	PBuMA Th4	OH-TEMPO	49 W	Lösung; DCP	50
59/74 #	PBuMA Th2	OH-TEMPO	49 W	Lösung; DCP	54
235/240	PBuMA 2	BIPNO	49 W	Lösung; DCP	100
238/241	PBuMA 2	BIPNO	35 W	Lösung; DCP	60
17/89 #	PBuMA Th1	kein	49 W	Lösung; DCP	0

Der Vergleich der PBuMA-Proben 1, 2 und 3, die unter gleichen Bedingungen in Gegenwart von OH-TEMPO abgebaut wurden, ergibt für das am stärksten abgebaute PBuMA 3 den niedrigsten Wert. Ein ähnliches Resultat wurde mit PMMA-MI festgestellt, konnte jedoch nicht geklärt werden. Bei Verwendung von BIPNO und TIPNO werden wesentlich höhere Terminierungsgrade errechnet. Unklar ist die große Differenz bei Reaktionen mit und ohne DCP. In früheren Versuchen <sup>28</sup> wurden terminierte Anteile von ca. 50 % erhalten. Der „Blindversuch“ mit nicht-terminiertem PBuMA ergab erwartungsgemäß 0 % MI-Anteil. Ein Vergleich der Resultate mit denen der PMMA-Makroinitiatoren ergibt für die PBuMA-Makroinitiatoren allgemein eine bessere Terminierung.

Wie in Kapitel 4.1.3.1 erläutert wurde, stellen die berechneten Werte den aktiven MI-Anteil nach relativ kurzer Reaktionsdauer ( $t \leq 60$  min) dar. Aufgrund der allmählichen Dissoziation der Polymer-N-Oxyl-Addukte im weiteren Verlauf der Reaktion sollten die tatsächlichen Werte höher liegen. Allgemein wird mit PBuMA-MI ein größerer aktiver Anteil ermittelt als mit PMMA-MI. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Dissoziation von PBuMA-N-Oxyl etwas schneller verläuft als die von PMMA-N-Oxyl.

### Bestimmung des terminierten Anteils durch Fraktionierung

Eine Fraktionierung der Polymergemische war nicht möglich, da sich in Cyclohexan nicht nur Styrol-Homopolymer löste sondern auch die anderen Komponenten. Da bei



den Bestimmungen der Terminierungsverhältnisse durch Abbau in Gegenwart von Jod (Kap. 4.1.2.2) kein Unterschied zwischen PBuMA und PMMA festgestellt wurde, sollte die Terminierung mit *N*-Oxylen bei beiden Polymeren ebenfalls vergleichbar sein.

Im vorherigen Kapitel wurden die möglichen Reaktionen der verschiedenen PMMA-*N*-Oxyl-Addukte diskutiert. Das Polymerisationsverhalten der PBuMA-Makroinitiatoren wird gleichermaßen von den dort genannten Faktoren beeinflusst:

- Existenz zweier terminierter Spezies R(I)-T und R(II)-T infolge des sonochemischen Polymerabbaus
- unterschiedliche Dissoziationsgeschwindigkeiten der Addukte
- Abbruchreaktionen durch Disproportionierung von R(I)-T

### Nachweis der Bildung von Blockcopolymeren durch DSC und Rheologie

DSC-Messungen ergeben für die Polymerisate zwei  $T_g$ s: einen schwachen bei ca. 30 °C und den zweiten bei ~ 105 °C. Sie entsprechen den Glasübergängen der Homopolymere. Im Gemisch von Blockcopolymeren und Homopolymeren unterscheiden sich die Polymere nicht in den  $T_g$ s und es kann daher anhand der DSC-Werte keine eindeutige Aussage bezüglich der Bildung von Blockcopolymer gemacht werden.

Abb. 4.50: Vergleich der rheologischen Größen bei Blockcopolymer enthaltenen Polymergemischen und einem Blend mit PBuMA:PS = 50:50ma-%; Masterkurven,  $T_R = 130$  °C (MW 89<sup>#</sup>, 128, 225, 240).

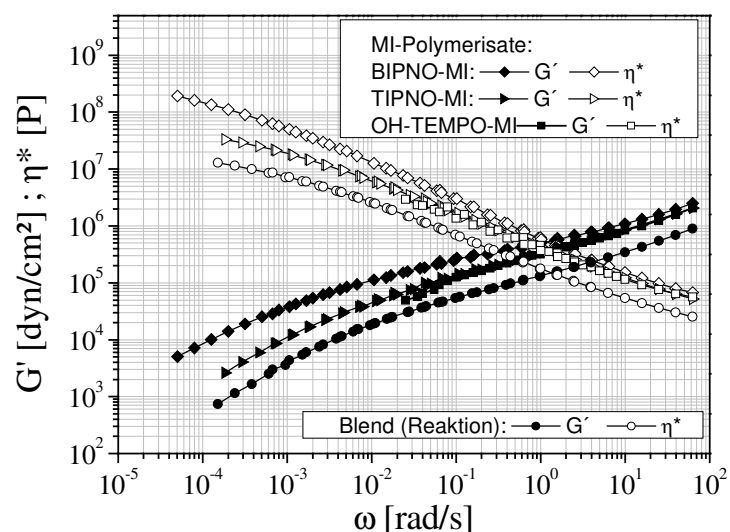


Abbildung 4.50 zeigt das rheologische Verhalten von Proben aus den Styrol-polymerisationen mit OH-TEMPO-, TIPNO- und BIPNO-terminiertem PBuMA. Zum Vergleich ist ein Blend dargestellt, der durch Polymerisation in Gegenwart von PBuMA hergestellt wurde.<sup>28</sup> Die Gegenüberstellung erfolgt anhand von Produkten mit vergleichbaren Zusammensetzungen. Gegenüber dem Blend sind  $G'$  und  $\eta^*$  der MI-Polymerisate über den gesamten Frequenzbereich zu höheren Werten verschoben, was auch hier auf eine verbesserte Verträglichkeit durch den Blockcopolymer-Anteil zurückgeführt werden kann.<sup>140,141</sup> Im niederfrequenten Bereich zeigen die Proben kein einheitliches Verhalten. Ob dies durch einen unterschiedlichen Blockcopolymer-Gehalt verursacht wird, ist unklar, da ein solches Verhalten bei den PMMA/PS-Systemen nicht beobachtet wurde.

#### 4.1.3.3 Blockcopolymerisation mit OH-TEMPO-terminierten Copolymeren

Die in Gegenwart von OH-TEMPO abgebauten Copolymere P(MMA-co-BuA) 1 und 2, P(MMA-co-EHA) 1 und 2 sowie P(MMA-co-AN) werden in Lösung bei 125 °C unter Zugabe von DCP mit Styrol umgesetzt.

Aufgrund der erschwerten Fällbarkeit der Produkte aus den Polymerisationen mit (MMA/BuA)-OH-TEMPO wurden vergleichsweise geringe Umsatzwerte ermittelt. Infolgedessen werden bei den Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten geringere Werte erhalten (Abbildung 4.51). Auch in wiederholten Versuchen traten diese Schwierigkeiten auf.

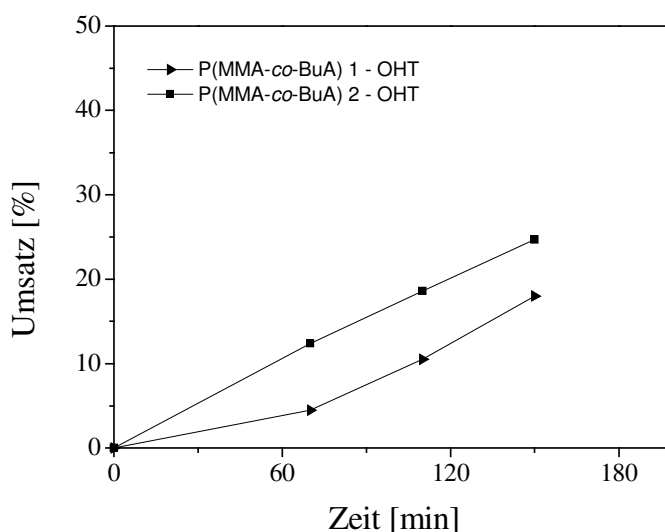
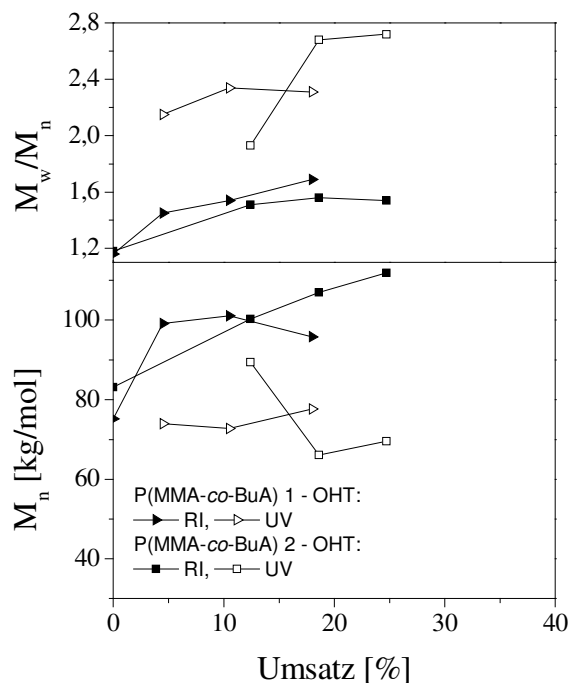


Abb. 4.51: Umsatz-Zeit-Verhalten bei Styrol-polymerisationen mit OH-TEMPO-terminierten MMA/BuA-Copolymeren;  $T = 125\text{ °C}$ ;  $[DCP] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 140, 141).

Dies wirkt sich auch auf die molaren Massen aus. Abbildung 4.52 zeigt die großen Differenzen zwischen den mit dem RI-Detektor und dem UV-Detektor gemessenen  $M_n$ -Werten.

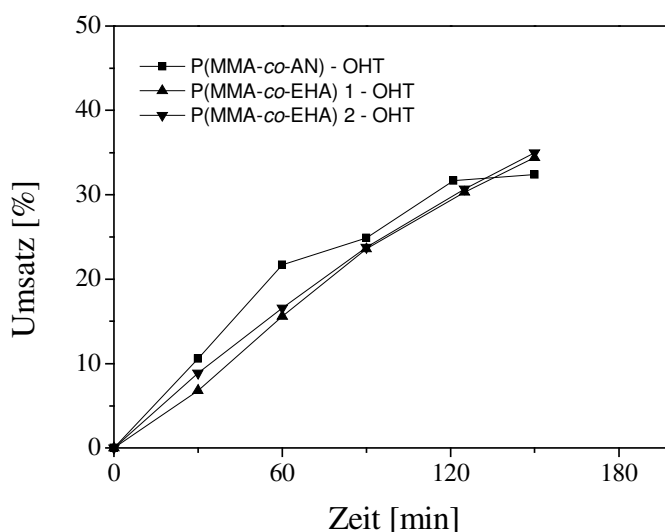
Abb. 4.52: Entwicklung von Molmasse und Polydispersität mit dem Umsatz bei Styrolpolymerisationen mit OH-TEMPO-terminierten MMA/BuA-Copolymeren, RI- und UV-Detektion;  $T = 125\text{ °C}$ ;  $[DCP] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 140, 141).



Wie bei den Versuchen mit PMMA- und PBuMA-Makroinitiatoren kann auch hier die Doppeldetektion angewendet werden, da die Copolymere selbst nicht im UV-Detektor aufgenommen werden.

Die Umsatzentwicklung bei Polymerisationen mit OH-TEMPO-terminierten MMA/EHA- und MMA/AN-Copolymeren entspricht in etwa denen mit PMMA-MI und PBuMA-MI (Abbildung 4.53).

Abb. 4.53: Umsatz vs. Zeit bei Styrolpolymerisationen mit OH-TEMPO-terminierten MMA/EHA- und MMA/AN-Copolymeren;  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{DCP}] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 132, 133, 149).



Die mit RI- und UV-Detektion gemessenen Molmassen weisen eine steigende Tendenz auf, wie die Abbildungen 4.54 und 4.55 zeigen. Dabei ist zwischen P(MMA-co-EHA) 1 und 2 kein Unterschied festzustellen. Verglichen mit P(MMA-co-AN) nimmt die  $PD$  weniger stark zu.

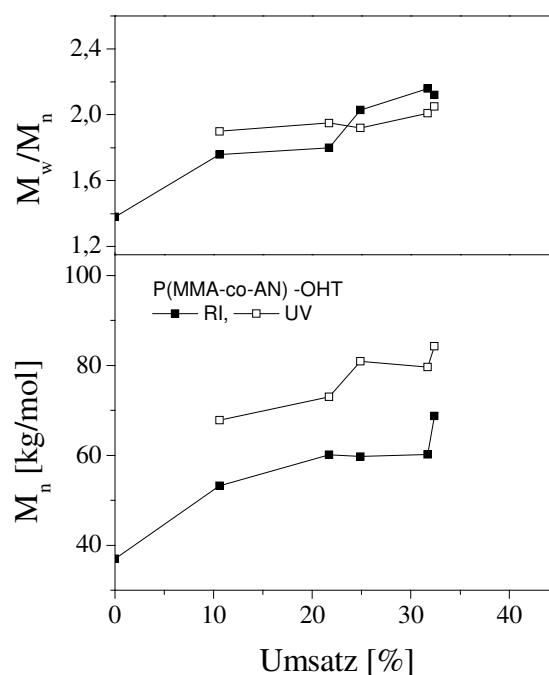
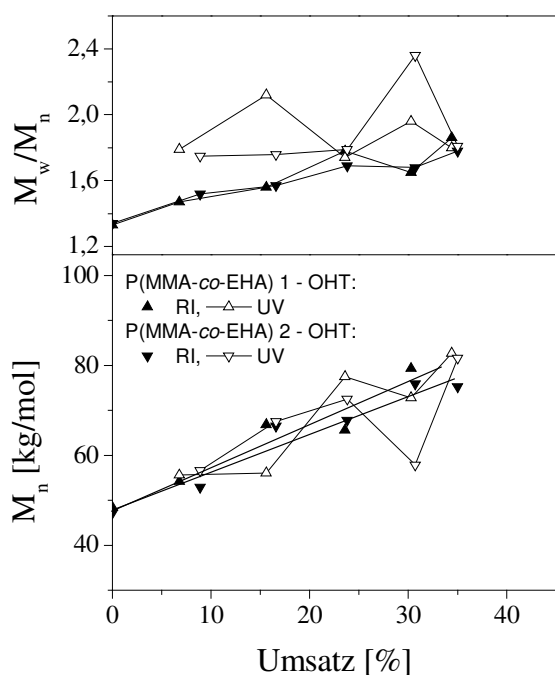


Abb. 4.54 und 4.55: Molare Massen und Polydispersitäten aus RI- und UV-Detektion bei Styrolpolymerisationen mit P(MMA-co-EHA)-OH-TEMPO und P(MMA-co-AN)-OH-TEMPO;  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{DCP}] = 1,5\text{ mmol/L}$  (MW 132, 133, 149).

Die Problematik bei den sonochemisch hergestellten Copolymer-Makroinitiatoren besteht darin, dass sie wahrscheinlich vier verschiedene Polymer-*N*-Oxyl-Addukte beinhalten (Abbildung 4.56).

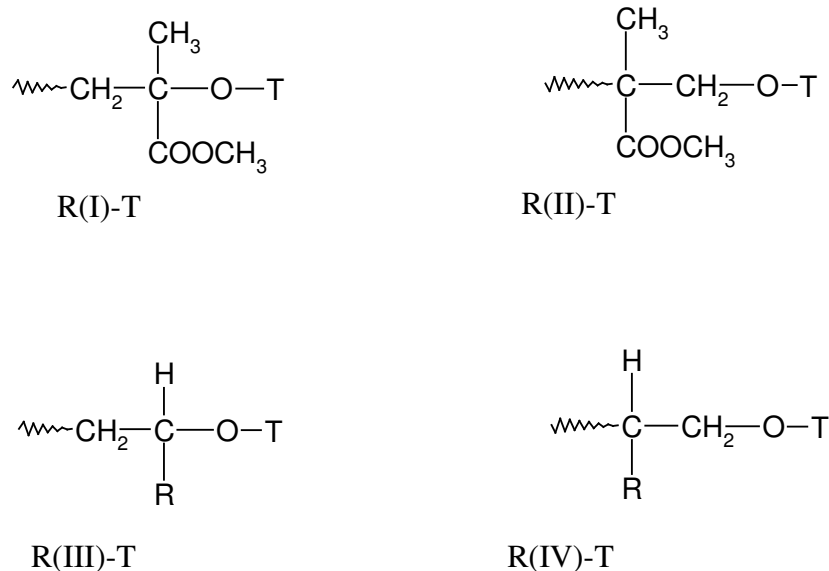


Abb. 4.56: Bei den verwendeten Copolymeren terminierte Kettenenden nach dem sonochemischen Abbau in Gegenwart eines *N*-Oxyls \*O-T. R = COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CN.

Dadurch wird eine kinetische Betrachtung noch komplexer als bei den PMMA- und PBuMA-Makroinitiatoren (vgl. Gl. 4.15-4.23). Neben den vier unterschiedlichen Dissoziationsschritten müssen wiederum die möglichen Abbruchreaktionen berücksichtigt werden. In diesem Fall sind das terminierte Methacrylat-Radikal R(I)-T sowie beide terminierte Acrylat-Radikale R(III)-T und R(IV)-T in der Lage, Disproportionierungsreaktionen unter Bildung eines Hydroxylamins und einer Polymerkette mit endständiger Doppelbindung einzugehen. Bei diesen Systemen ist es aufgrund der Vielzahl möglicher Reaktionen unwahrscheinlich, dass die MI-Polymerisationen kontrolliert ablaufen, da eine wesentliche Bedingung - der gleichzeitige Start der wachsenden Ketten - kaum erfüllt sein dürfte. Im Hinblick auf die in Kapitel 4.1.3.1 gewonnenen Ergebnisse kann trotzdem davon ausgegangen werden, dass auch mit den *N*-Oxyl-terminierten Copolymeren eine Blockcopolymerisation möglich ist, wenn gleich die Produkte vermutlich eine größere Uneinheitlichkeit aufweisen.

Fraktionierungen der Polymerisationsprodukte konnten nicht durchgeführt werden, da geeignete Lösungsmittel für die Fraktionierung der jeweiligen Polymergegemische nicht gefunden wurden.

### Nachweis der Bildung von Blockcopolymeren durch DSC und Rheologie

Die mit *N*-Oxyl-funktionalisiertem P(MMA-*co*-BuA) und P(MMA-*co*-EHA) hergestellten Polymerisate weisen zwei Glasübergänge auf, die denen der eingesetzten Copolymere und PS entsprechen. Wie bei den Versuchen mit PMMA-Makroinitiatoren gezeigt wurde, treten zwei  $T_g$ s auf, wenn das Produkt Blockcopolymer enthält, da die großen Blöcke eine Phasenseparation hervorrufen können. Daher ist eine Unterscheidung von Homo- und Blockcopolymer nicht möglich. In Anlehnung an die entsprechenden Ergebnisse in Kap. 4.1.3.1 und 4.1.3.2 sollen rheologische Untersuchungen dazu dienen, die Bildung von Blockcopolymer nachzuweisen. Hierzu werden die MI-Polymerisate mit Blends gleicher Zusammensetzung verglichen, die durch Styrolpolymerisation in Gegenwart der entsprechenden nicht *N*-Oxyl-terminierten Copolymere hergestellt wurden.

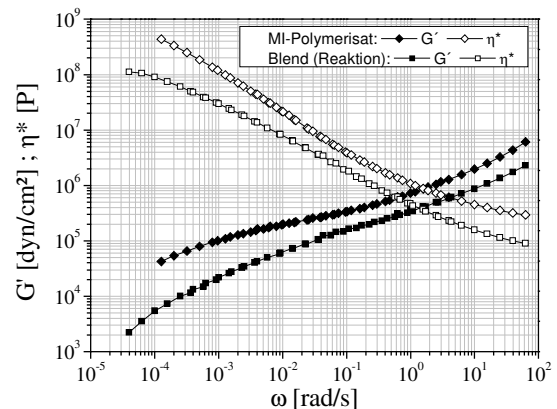
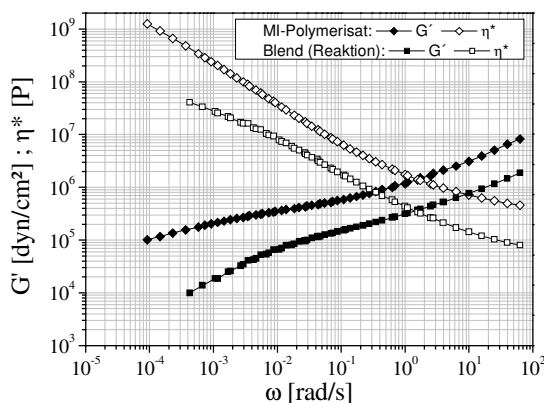
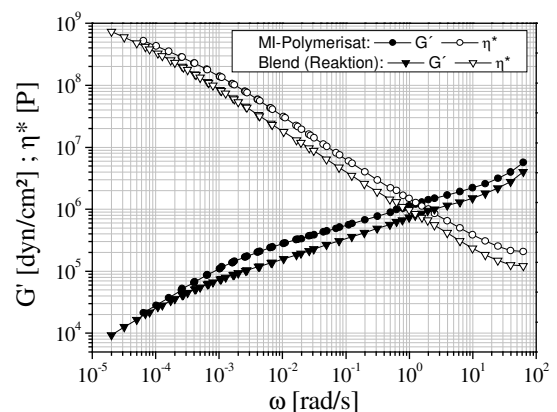


Abb. 4.57, 4.58, 4.59: Vergleich der rheologischen Größen bei einem Blockcopolymer enthaltenden Polymergegemisch und bei Blends; Masterkurven,  $T_R = 120$  °C.  
 o. li.: P(MMA/BuA)/PS (60:40 ma%) (MW 140, 354);  
 o. re.: P(MMA/EHA)/PS (50:50 ma%) (MW 133, 355)  
 u. re.: P(MMA/AN)/PS (50:50 ma%) (MW 149, 357).

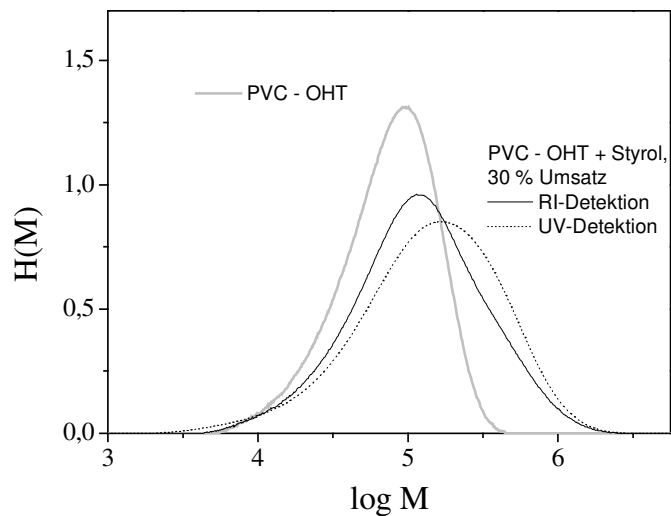


Wie die Abbildungen 4.57 und 4.58 für die (MMA/BuA)- und (MMA/EHA)-Copolymere belegen, liegen die in Abhängigkeit von der Frequenz gemessenen Größen  $G'$  und  $\eta^*$  bei den Proben mit sonochemisch hergestellten Polymer-*N*-Oxylen deutlich höher als bei den Blends. Ebenso wie bei den PMMA-MI-Polymerisaten ist die Steigung der Speichermoduln im niederfrequenten Bereich geringer und die komplexe Viskosität nimmt bei sinkender Frequenz weiterhin zu. Diese Effekte, die von teilvernetzten Polymeren bekannt sind,<sup>142</sup> treten auch bei Blends auf, denen ein Blockcopolymer als Verträglichkeitsvermittler zugesetzt wurde. Im Falle des (MMA/AN)-Copolymers hingegen ist der Unterschied zwischen Makroinitiator-Polymerisat und Blend gering (Abbildung 4.59). Aufgrund dessen kann hier die Bildung von Blockcopolymer nicht eindeutig bestätigt werden.

#### 4.1.3.4 Blockcopolymerisation mit OH-TEMPO-terminiertem PVC

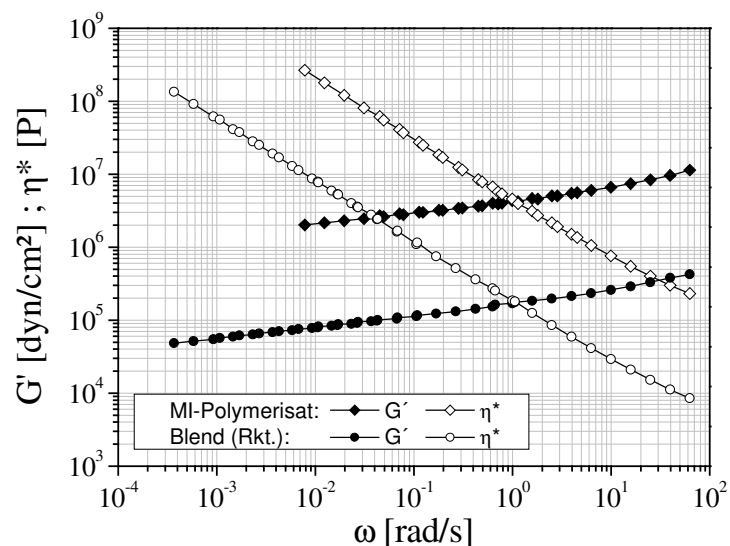
Die vorherigen Reaktionsbedingungen lassen sich nicht auf die Styrolpolymerisation mit dem abgebauten PVC übertragen, da es in Anisol nicht löslich ist. Auch die Polymerisation in Masse gestaltet sich problematisch. Bei Raumtemperatur scheint das PVC-*N*-Oxyl-Addukt in Styrol lediglich aufzuquellen, was vermutlich auch durch die hohe molare Masse hervorgerufen wird. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur war es größtenteils gelöst. Nach 90 min beträgt der Umsatz 30 %. Die zahlenmittlere Molmasse ist dabei von 53.400 g/mol auf 68.400 g/mol gestiegen. Der mittels RI-Detektion bestimmte *PD*-Wert beträgt 2,75, nach der UV-Detektion ist *PD* = 3,32. In Abbildung 4.60 sind die Molmassenverteilungen hierzu dargestellt.

Abb. 4.60: Vergleich der Molmassenverteilungen aus RI- und UV-Detektion bei der Styrolpolymerisation mit PVC-OH-TEMPO;  $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 90\text{ min}$  (MW 201).



Mit Hilfe der Rheologie soll überprüft werden, ob trotz des geringen Abbaus ein Teil des Polymers *N*-Oxyl-Funktionen trägt und somit zur Blockcopolymerisation befähigt ist. In Abbildung 4.61 wird dieses Produkt mit einem Blend derselben Zusammensetzung verglichen, der durch Styrolpolymerisation in Gegenwart von unreaktivem PVC aus einem Abbaubersuch ohne *N*-Oxyl hergestellt wurde.

Abb. 4.61: Vergleich der rheologischen Größen bei einem Blockcopolymer enthaltenden Polymergemisch und bei einem Blend mit PVC:PS = 57:43 ma.-%; Masterkurven,  $T_R = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$  (MW 201, 356).



Obwohl vermutlich nur ein geringer Anteil an Blockcopolymer im Polymerisat enthalten ist, führt dies bereits zu einer erheblichen Erhöhung der rheologischen Größen Speichermodul und komplexe Viskosität um den Faktor 10. Die Ausprägung eines Rubber-Plateaus ist allerdings bei beiden Proben festzustellen. Ein solcher Plateau-Bereich kennzeichnet das rheologische Verhalten von Elastomeren, wobei die



Höhe von  $G'$  der Dichte der Netzkpunkte proportional ist.<sup>142</sup> Es kann daraus geschlossen werden, dass in dem System PVC/PS bereits ein geringer Blockcopolymergehalt zu einer deutlich stärkeren Verknüpfung der beiden Blendphasen führt und somit eine signifikante phasenvermittelnde Auswirkung zeigt.

Eine Verbesserung der Verträglichkeit lässt sich auf diese Weise möglicherweise auch bei PVC/SAN-Blends erreichen. Dies kann beispielsweise bei der Herstellung von ABS/PVC-Blends von Interesse sein, um die Anbindung der P(S/AN)- und der PVC-Phase zu verbessern. Die besondere Eigenschaft dieser Blends liegt in der Kombination von Schwerentflammbarkeit, Schlagzähigkeit und Temperaturbeständigkeit.<sup>86</sup>

#### 4.1.3.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, dass die Kombination von Ultraschall induziertem Polymerabbau in Gegenwart von *N*-Oxylen mit der radikalischen Makroinitiator-Polymerisation eine geeignete Methode ist, um Blockcopolymere zu synthetisieren. Dieses dient in dem Polymergemisch, das in der zweistufigen Reaktion erhalten wird, als Verträglichkeitsvermittler.

Die Fraktionierung der Polymerisationsprodukte eignet sich am besten zur Charakterisierung der Produkte und zur Bestimmung des terminierten Anteils. Im Falle von PMMA kann mit dieser Methode gezeigt werden, dass eine gute Terminierung von 70-90 ma.-% erzielt wird, wenn der Polymerabbau zur Herstellung der Makroinitiatoren mit einem Ultraschalleintrag von  $P_{US} \geq 49$  W erfolgt.

Aus dem Abbau von Polymeren mit höherer Anfangsmolmasse resultiert kein signifikant höherer Terminierungsgrad. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auch bei den für den Abbau verwendeten Polymeren mit sehr großem  $M_{n,0}$ -Wert ein gewisser Anteil der Polymerketten im Bereich der Abbaugrenze liegt.

Die mit verschiedenen *N*-Oxylen terminierten PMMA-Proben unterscheiden sich kaum in ihrem Terminierungsgrad. Es wird jedoch festgestellt, dass sie sich bei der kontrollierten Styrolpolymerisation unterschiedlich auf die Reaktionskontrolle auswirken. Es kann gezeigt werden, dass die in den Untersuchungen von MANDEL und DRACHE in unserem Arbeitskreis<sup>166,167</sup> erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Terminierungsgleichgewichte von Alkoxyaminen mit cyclischen und acyclischen Nitroxiden auf die hochmolekularen Systeme übertragen werden können. Bei

Verwendung von TIPNO- und BIPNO-terminierten PMMA-Makroinitiatoren wird die Reaktionskontrolle zu Beginn der Polymerisation vermindert. Nach kurzer Reaktionszeit kann der Übergang zu einem kontrollierten Wachstum festgestellt werden. Aufgrund der langsameren Dissoziation weicht der Molmassenzuwachs mit PMMA-OH-TEMPO vom theoretischen Verlauf ab.

Eine qualitative Analyse der kinetischen Prozesse zeigt, dass die Polymer-*N*-Oxyl-Addukte strukturell uneinheitlich sind, da bei ihrer Herstellung durch Ultraschall induzierten Abbau unterschiedliche Radikale entstehen. Dies hat sowohl Auswirkungen auf das Terminierungsgleichgewicht als auch auf die Monomeraddition.

Berechnungen, die auf der Doppeldetektion bei der GPC-Analyse basieren, sind stärker fehlerbehaftet und daher nur bedingt geeignet für die Bestimmung des aktiven Makroinitiator-Anteils. Aus den Resultaten lassen sich die Unterschiede im Terminierungsgleichgewicht von OH-TEMPO- und TIPNO-terminiertem PMMA ableiten.

Rheologische Untersuchungen sind eine aussagekräftige Analysemethode, um die Bildung von Blockcopolymeren nachzuweisen. Es kann gezeigt werden, dass in dem Blockcopolymer/Homopolymer-Gemisch durch den Blockcopolymer-Anteil eine Verträglichkeitsvermittlung erzielt wird, die sich in einer Verschiebung der charakteristischen Größen Speichermodul  $G'$  und komplexe Viskosität  $\eta^*$  zu höheren Werten äußert. Eine Abhängigkeit von der Aktivität des Makroinitiators bzw. vom Blockcopolymergehalt im Polymerisat wird nicht festgestellt.

Gegenüber der Blockcopolymersynthese durch den Ultraschall induzierten Abbau zweier Homopolymere<sup>18,19,20</sup> hat das in dieser Arbeit angewendete zweistufige Verfahren den Vorteil, dass die Produkte definierte Blöcke und einen hohen Blockcopolymergehalt aufweisen.

## 4.2 Copolymerisation von Donor-Acceptor-Systemen mit Ultraschall in Lösung

Die spontane Copolymerisation von Styrol mit *N*-Phenylmaleimid (NPI) unter Einwirkung von Ultraschall wurde in unserer Arbeitsgruppe von BÖHME untersucht.<sup>143</sup> Hierzu wurden Versuche in Dioxan ohne zusätzlichen Initiator durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis im Ansatz ein Maximum bei etwa 50/50 mol% durchläuft, was für Donor-Acceptor-Systeme charakteristisch ist. Ein Vergleich der durch Ultraschall initiierten mit der AIBN initiierten S/NPI-Copolymerisation zeigte, dass in beiden Fällen tendenziell alternierende Copolymere erhalten werden und die Copolymerisationsparameter vergleichbar sind. Mit dem Neutral-/Acceptor-Monomer-System MMA/NPI wurde weder mit Ultraschall noch thermisch bei  $T = 80\text{ °C}$  ein Produkt erhalten. Bei Copolymerisationen von NPI mit einem im Vergleich zu Styrol stärkeren Elektronendonator, *N*-Vinylcarbazol (NVC), wurden in beiden Fällen sehr geringe Werte von  $R_{Br.} < 1\text{ %/h}$  ermittelt.

Die Ergebnisse lassen vermuten, dass eine thermische Initiierung, z.B. durch Styrol, für die Copolymerisationen erforderlich ist. Um dies näher zu klären, werden in diesem Abschnitt die Copolymerisationen von thermisch initiierenden Donor-Acceptor-Systemen einerseits und nicht thermisch initiierender Comonomersysteme andererseits unter Einwirkung von Ultraschall untersucht. Zum Vergleich erfolgen Versuche ohne Ultraschall.

Abbildung 4.62 zeigt eine Übersicht der verwendeten Monomere. Die als Donatoren eingesetzten Monomere sind Diene oder können prinzipiell als Dien reagieren. So ist es beispielsweise aus der spontanen Homopolymerisation von S sowie aus dessen Copolymerisation mit MSA bekannt, dass es unter Beteiligung des aromatischen Systems als Dien fungiert.<sup>30,106</sup> Als Acceptoren wurden Maleinsäureanhydrid und zwei seiner Derivate sowie Maleinsäureimid-Derivate ausgewählt, die aufgrund ihres Dienophil-Charakters in der Lage sind, mit den vorgestellten Donormonomeren eine Diels-Alder-Reaktion einzugehen. Die Einwirkung von Ultraschall nimmt möglicherweise Einfluss auf diesen Mechanismus. Des Weiteren können folgende Effekte durch die Anwendung von Ultraschall auftreten:

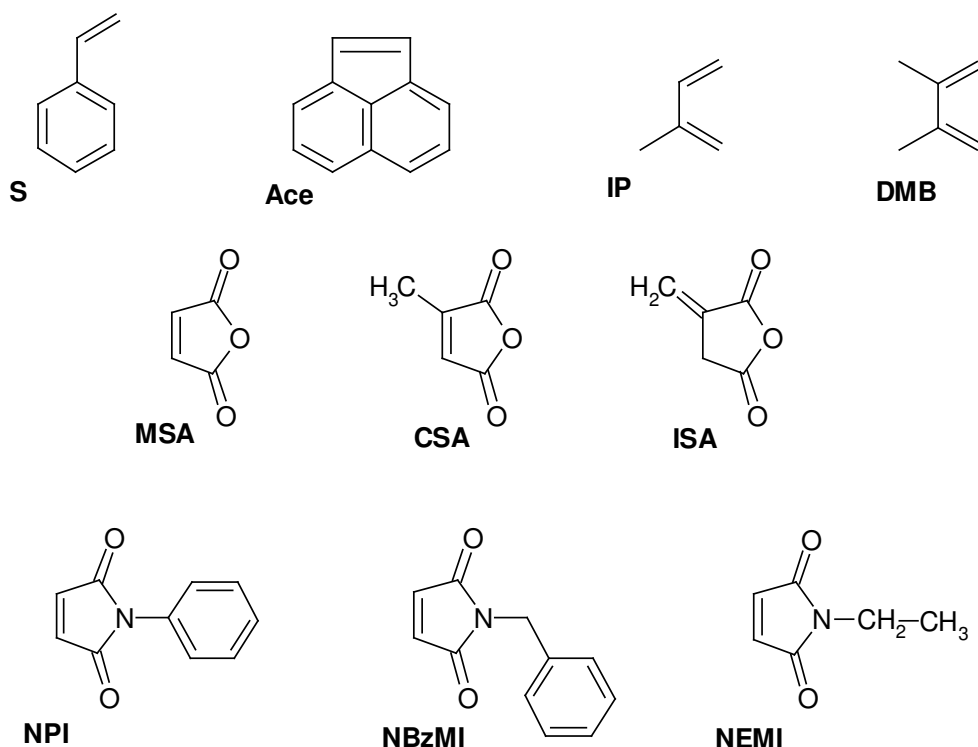


Abb.4.62: Strukturen der als Donatoren und Acceptoren verwendeten Monomere: als Donatoren: Styrol (S), 2,3-Dimethylbutadien (DMB), Isopren (IP), Acenaphthylen (Ace); als Acceptoren: N-Ethylmaleimid (NEMI), N-Phenylmaleimid (NPI), N-Benzylmaleimid (NBzMI), Maleinsäureanhydrid (MSA), Citraconsäureanhydrid (CSA), Itaconsäureanhydrid (ISA).

- Entstehung lokal sehr hoher Temperaturen durch die Kavitation  $\Rightarrow$  thermische Initiierung der Polymerisation
- Entgasung der Reaktionslösung, somit effektive Entfernung des Inhibitors  $O_2$
- Erhöhung der Diffusion
- Bildung von Hydrogen- und Hydroxyl-Radikalen durch die Sonolyse von Wasser (Spuren im Ansatz)  $\Rightarrow$  zusätzliche Initiierung der Polymerisation
- Erhöhung der Radikalkonzentration im Verlauf der Polymerisation infolge des sonochemischen Abbaus von Polymerketten  $\Rightarrow$  zusätzliche Initiierung der Polymerisation

Da i. A. bei Reaktionen von Elektronendonoren mit -acceptoren die maximale Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit erhalten wird, wenn die Reaktanden in äquimolarem Verhältnis vorliegen, wird von Untersuchungen mit anderen Monomerverhältnissen abgesehen. Die Polymerisationen erfolgten in Lösung mit einer Gesamtmonomerkonzentration von 4 mol/L und Dioxan als Lösungsmittel. Ein zusätzlicher Initiator

wurde nicht verwendet. Um Vergleiche ziehen zu können, wurde darauf geachtet, dass bei beiden Methoden – mit und ohne Beschallung – annähernd gleiche Reaktionsbedingungen herrschten. Bei Versuchen ohne Ultraschall wurde eine konstante Temperatur von  $T = 80\text{ °C}$  eingehalten. Unter Berücksichtigung der Wärmeentwicklung infolge der Ultraschallung wurden hierbei die Ansätze vor der Reaktion auf etwa  $0\text{ °C}$  abgekühlt. Im Verlauf der Polymerisation kam es dann zu einem stetigen Temperaturanstieg, teilweise bis auf  $80\text{ °C}$ .

#### 4.2.1 Copolymerisationen thermisch initiiender Systeme

S und Ace sind thermisch homopolymerisierbar, letzteres vergleichsweise langsam (z. B.  $90\text{ °C}$ :  $R_{Br.}(S) = 1,2\text{ %/h}$ ,  $R_{Br.}(Ace) = 0,07\text{ %/h}$ ).<sup>144,145</sup> Für die thermische S-Homopolymerisation, sowie die spontane Copolymerisation von S/MSA wurde die Initiation durch eine Diels-Alder-Reaktion nachgewiesen.<sup>30,106</sup> Dieser Mechanismus tritt ebenfalls bei Copolymerisationen von S mit *N*-substituierten Maleimiden, wie NPI und NBzMI, auf.<sup>59</sup>

Es ist zu erwarten, dass sich die unterschiedlichen Donor- bzw. Acceptorstärken der einzelnen Monomere auf die Reaktivität des jeweiligen Systems auswirken. Die Kombination eines starken Donors mit einem starken Acceptor sollte zu einer deutlichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Zur Abschätzung der Reaktivitäten von Styrol bzw. Ace mit den Comonomeren MSA, CSA, ISA, NPI, NBzMI und NEMI wird das *Q,e*-Schema von ALFREY und PRICE herangezogen.<sup>32</sup> Die *Q*-Werte geben die Resonanzstabilisierung des Moleküls wieder, während die *e*-Werte ein Maß für die Polarität der an der Copolymerisation beteiligten Doppelbindung des Moleküls sind. In Tabelle 4.17 sind die Werte der genannten Monomere zusammengestellt.

Tab.4.17:  $Q, e$ -Werte von Styrol, Acenaphthylen und den untersuchten Säureanhydriden und Maleimiden.<sup>146</sup>

	$Q$	$e$
Styrol	1,0	-0,8
Ace	0,72	-1,88
	1,5	-0,63
MSA	0,86	3,69
CSA	0,87	1,75
ISA	8,2	1,45
MI	0,94	2,86
NPI	2,81	3,24
NBzMI	2,03	1,47
NEMI	-	-

Für Acenaphthylen sind die Literaturangaben uneinheitlich, so dass dort keine Vorhersage getroffen werden kann. Bezüglich NEMI wurden in der Literatur keine Angaben zu den  $Q, e$ -Werten gefunden. Es ist anzunehmen, dass die Alkylgruppe eine Verringerung des  $e$ -Wertes hervorruft, verglichen mit dem unsubstituierten Maleimid. Entsprechend der zunehmenden Acceptorstärke sollte die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit in der Reihenfolge

$$S/ISA < S/NEMI < S/NBzMI < S/CSA < S/NPI < S/MSA$$

ansteigen.

Große Unterschiede in der Elektronendichte der Comonomere, d.h. große Differenzen zwischen den  $e$ -Werten, führen i. A. zu alternierenden Copolymeren. Weiteren Aufschluss geben die Copolymerisationsparameter der Monomersysteme, die in Tabelle 4.18 aufgelistet sind.

Tab.4.18: Copolymerisationsparameter für die Copolymerisationen von Styrol mit Säureanhydriden und substituierten Maleimiden.<sup>146,147</sup>

M1	M2	$r_1$	$r_2$
Styrol	MSA	0,097	0,0
Styrol	CSA	0,250	0,0
Styrol	ISA	0,100	0,600
Styrol	NPI	0,016	0,044
Styrol	NBzMI	0,058	0,013
Styrol	NEMI	keine Angaben	
Ace	NPI	keine Angaben	

Mit Ausnahme von ISA sowie Styrol in der S/CSA-Copolymerisation liegen die  $r$ -Werte nahe bei Null, so dass das Kreuzwachstum stark bevorzugt ist.

### Copolymerisationsverhalten

Gegenüberstellungen des Umsatz-Zeit-Verhaltens der einzelnen Systeme mit und ohne Ultraschall sind den Abbildungen 4.63-4.68 zu entnehmen. Die Umsetzungen von Styrol mit CSA ergeben weder mit noch ohne Ultraschall ein Polymerisationsprodukt.

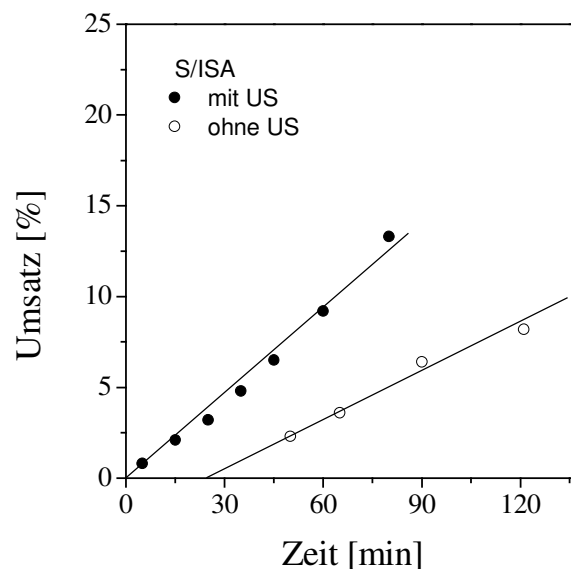
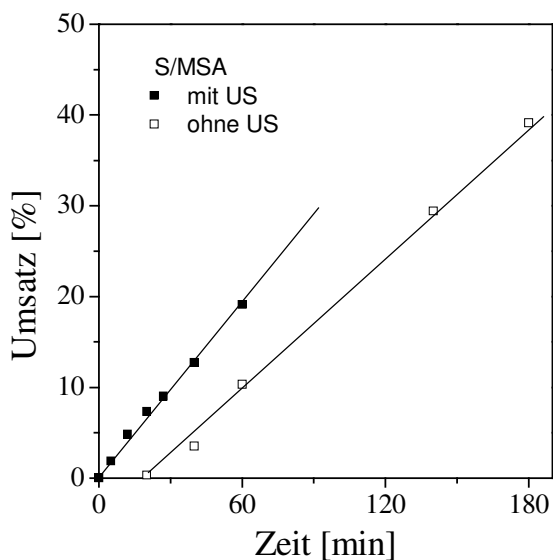


Abb. 4.63 und 4.64: Umsatz-Zeit-Verhalten bei Copolymerisationen von Styrol mit Säureanhydriden mit und ohne Ultraschall;  $[M] = 4 \text{ mol/L}$  (MW 250, 252;261, 262).

Auffällig ist bei den Reaktionen ohne Ultraschall die Inhibierungszeit von etwa 20-30 min – im Falle von S/NPI sogar ca. 200 min –, während die Anwendung von Ultraschall zum unmittelbaren Start der Copolymerisationen führt. Es ist hierbei

zusätzlich zu berücksichtigen, dass die Temperatur in der Ansatzlösung bei Versuchen ohne Ultraschall bereits von Reaktionsbeginn an 80 °C beträgt, während es bei Anwendung von Ultraschall bis 5 min Reaktionsdauer maximal nur ca. 30 °C sind. Die Inhibierungszeit kann darauf zurückgeführt werden, dass trotz Spülens mit Stickstoff Spuren von Sauerstoff in der Ansatzlösung verbleiben. Durch Ultraschall wird die Lösung entgast und somit der restliche Sauerstoff effizient entfernt. Des Weiteren wird infolge der Beschallung die Diffusion der Moleküle erhöht, was ebenfalls zu einer Beschleunigung der Reaktion führen kann.<sup>1</sup>

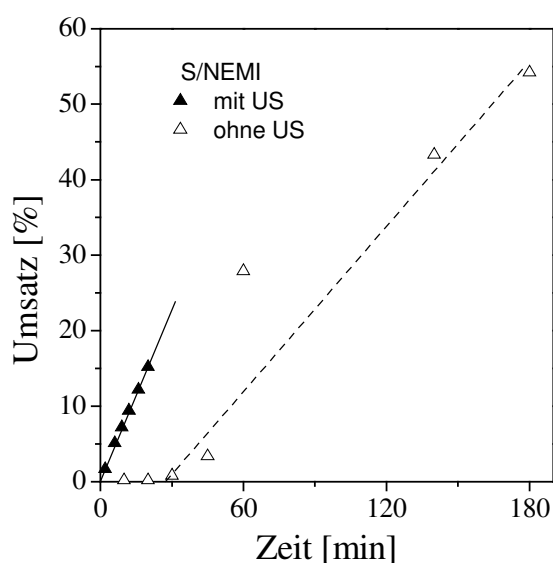
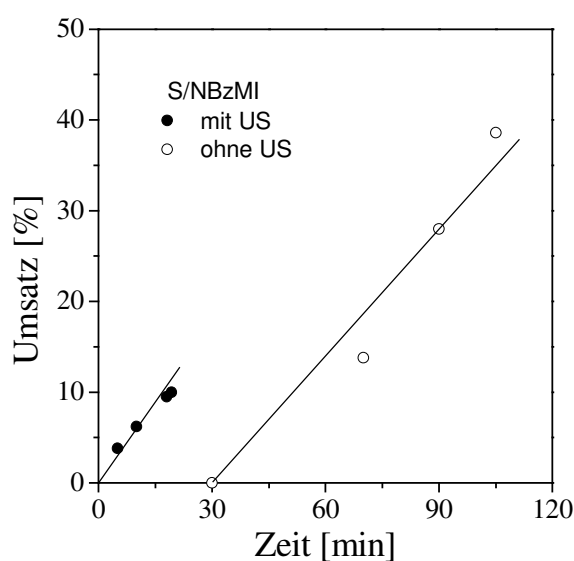
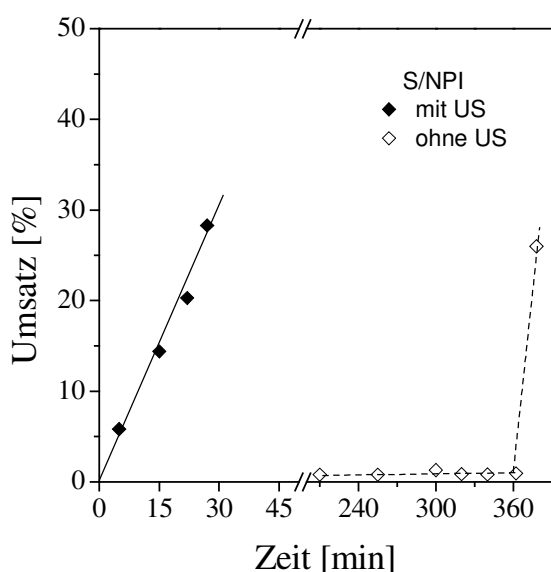


Abb. 4.65-4.67: Umsatz-Zeit-Verhalten bei Copolymerisationen von Styrol mit substituierten Maleimiden mit und ohne Ultraschall;  $[M] = 4 \text{ mol/L}$  (MW 249, 251, 253-255, 257, 277).



Die Ultraschallversuche von S mit den substituierten Maleimiden mussten nach einer Reaktionsdauer  $< 30$  min abgebrochen werden, da infolge der rasch zunehmenden Viskosität der Reaktionslösung die Wärmeabfuhr gestört war und zu einer starken Erwärmung führte. Bei den S/Säureanhydrid-Copolymerisationen hingegen trat dies auch bei vergleichbaren Umsätzen nicht auf. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die gebildeten S/Maleimid-Copolymere eine größere Molmasse aufweisen als die S/Säureanhydrid-Copolymere und daraus eine höhere Viskosität resultiert.

Die erhaltenen Umsätze bei den Ace/NPI-Copolymerisationen sind mit  $< 4\%$  äußerst gering. Sie bleiben im Ultraschallversuch konstant, während sie ohne Einwirkung von Ultraschall eine äußerst langsam ansteigende Tendenz zeigen.

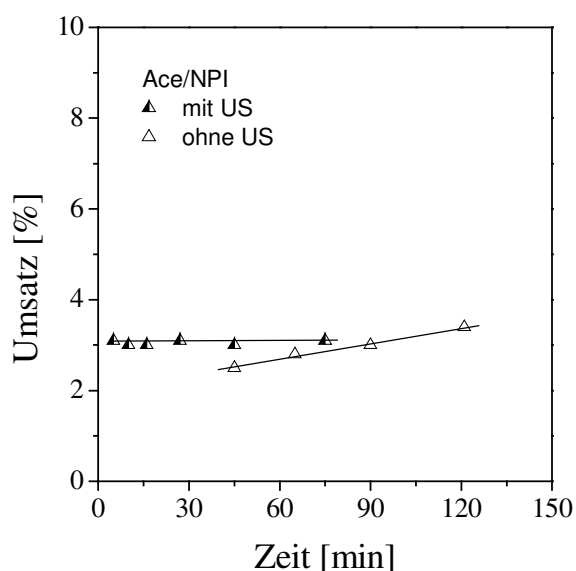


Abb. 4.68: Umsatz-Zeit-Verhalten bei Copolymerisationen von Ace mit NPI mit und ohne Ultraschall;  $[M] = 4 \text{ mol/L}$  (MW 259, 264).

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 4.19 zusammengestellt. Zum Vergleich ist der entsprechende Wert der US-Homopolymerisation von S unter identischen Bedingungen aufgeführt.<sup>17</sup>

Tab. 4.19: Gegenüberstellung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten der Styrol/Säureanhydrid- und Styrol/subst. Maleimid-Copolymerisationen (50/50 mol%) mit und ohne Ultraschall. Vergleich mit der US-Homopolymerisation von S.<sup>17</sup>

	$R_{Br.} [\%/h]$	
	mit US	ohne US
S/MSA	19	15
S/CSA	kein Produkt	
S/ISA	10	5
S/NPI	59	n.b.
S/NBzMI	30	30
S/NEMI	44	20
Ace/NPI	n.b.	0,7
S	0,4	-

Den Versuchen kann entnommen werden, dass die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung von Ultraschall in folgender Reihe zunimmt:

$$\text{Ace/NPI} < \text{S/ISA} < \text{S/MSA} < \text{S/NBzMI} < \text{S/NEMI} < \text{S/NPI}$$

Ohne Beschallung ergibt sich nahezu dieselbe Abfolge:

$$\text{Ace/NPI} < \text{S/ISA} < \text{S/MSA} < \text{S/NEMI} < \text{S/NBzMI}$$

Das Comonomersystem S/NPI lässt sich auf Grund einer langen Inhibierungsphase und einer sprunghaften Umsatzzunahme nicht einordnen. Auch bei S/NBzMI und S/NEMI wird die Bestimmung von  $R_{Br.}$  durch die Inhibierung erschwert, so dass diese Werte nur bedingt aussagekräftig sind.

Aus den Ergebnissen wird Folgendes ersichtlich:

1. Die Copolymerisationen verlaufen unter Anwendung von Ultraschall mit höherer Geschwindigkeit als ohne Ultraschall.

Die Ursachen hierfür sind in der Sauerstoff-Entfernung durch die Einwirkung von Ultraschall, der erhöhten Diffusion sowie in dem Auftreten lokal sehr hoher Temperaturen infolge der Kavitation zu sehen. Des Weiteren besteht im Verlauf der Reaktion die Möglichkeit, dass Polymerketten sonochemisch gespalten werden, wobei

Makroradikale entstehen, die eine zusätzliche Initiierung hervorrufen können. Das Ausbleiben der Reaktion zwischen S und CSA lässt darauf schließen, dass es durch die Beschallung nicht zu einer erhöhten Radikalproduktion kommt. Auf diesen Sachverhalt wird nachfolgend näher eingegangen.

2. Die Geschwindigkeiten der S-Copolymerisationen sind um ein Vielfaches höher als die der S-Homopolymerisation.

Dies entspricht dem Verhalten von Donor-Acceptor-Systemen. Dabei kann die vergleichsweise niedrige Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der S/ISA-Copolymerisationen nicht allein auf die geringe Acceptorstärke von ISA zurückgeführt werden, denn NBzMI weist einen ähnlichen  $e$ -Wert auf (vgl. Tab. 4.da1). Im Falle der thermisch gestarteten Reaktionen lässt sich dies über die Bildung des Diels-Alder-Produkts erklären, die mit ISA aufgrund seiner Struktur erschwert wird, mit NBzMI hingegen ungestört ablaufen kann. Die Umsetzungen unter Einwirkung von Ultraschall lassen nicht auf eine Beeinflussung dieses Mechanismus schließen.

3. Die Copolymerisation von Ace mit NPI verläuft mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit als die von S mit diesem Acceptor.

Aufgrund der unterschiedlichen Angaben zum  $e$ -Wert von Ace (Tab. 4.da1) können zwei mögliche Erklärungen in Betracht gezogen werden:

- (a)  $e = -0,63$ : Infolge der im Vergleich zu S geringeren Donorstärke von Ace sind die Wechselwirkungen zwischen Ace und NPI wesentlich schwächer als bei S und NPI.
- (b)  $e = -1,88$ : Ace ist zwar ein stärkerer Donor als S, aber die Reaktion mit NPI unterliegt einer sterischen Hinderung.

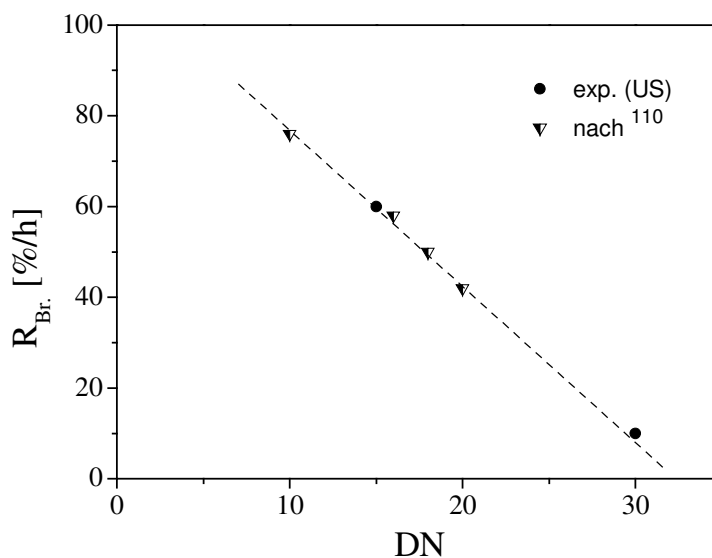
4.  $R_{Br.}$  ist bei Copolymerisationen von S mit substituierten Maleimiden größer als bei den Reaktionen von S/MSA.

Bei dem gewählten Donor/Acceptor-Verhältnis von 50/50 mol% resultiert zwar im Idealfall die maximale Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, allerdings ist hierbei der Einfluss des Lösungsmittels zu berücksichtigen. Die verschiedenen Acceptor-Monomere werden durch Donor-Lösemittel, wie z.B. Dioxan, unterschiedlich stark komplexiert. Hieraus resultiert eine Verschiebung von  $R_{Br.,max}$  zu höheren Acceptoranteilen, die umso stärker ausgeprägt ist, je größer die Acceptorstärke ist. Von den untersuchten Acceptor-Monomeren müsste MSA am stärksten komplexiert werden

und daher die Verschiebung des Geschwindigkeitsmaximums bei S/MSA am deutlichsten in Erscheinung treten. Infolgedessen ist es wahrscheinlich, dass bei der 1:1-Copolymerisation von S/MSA für  $R_{Br.}$  ein wesentlich geringerer Wert erhalten wird als bei den anderen S/Acceptor-Copolymerisationen.

Eine Ursache für die lange Inhibierung der S/NPI-Copolymerisation ohne Beschallung liegt möglicherweise ebenfalls darin, dass das Acceptor-Monomer von dem Donor-lösungsmittel Dioxan ( $DN = 15$ ) komplexiert wird<sup>105</sup> und damit seine freie Konzentration sinkt. Zur genaueren Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses wurde die Copolymerisation von S/NPI mit Ultraschall in DMSO ( $DN = 30$ ) durchgeführt. Gegenüber der Reaktion in Dioxan wird hierbei eine erheblich geringere Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von  $R_{Br.} = 10 \text{ %/h}$  ermittelt. Der Vergleich zu einem Lösemittel mit geringerer Donorstärke kann hier nicht gezogen werden, denn in Toluol ( $DN = 10$ ) war die Durchführung der Polymerisation nicht erfolgreich, da sich NPI in der gegebenen Konzentration darin nicht vollständig löste. In Abbildung 4.69 sind die ermittelten  $R_{Br.}$ -Werte der S/NPI-Copolymerisationen (50/50mol%) als Funktion der Donorzahl des verwendeten Lösungsmittels aufgetragen.

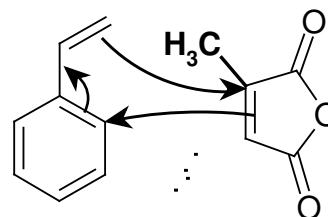
Abb. 4.69: Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der S/NPI-Copolymerisation in Abhängigkeit von der Donorzahl des Lösungsmittels. Vergleich der experimentellen Werte mit Literaturdaten nach<sup>105</sup>. (MW 249, 281)



Die experimentellen Daten entsprechen der von SCHMIDT et al. gefundenen linearen Beziehung zwischen  $R_{Br.}$  und  $DN$ .<sup>105</sup> Auffällig ist hierbei die Übereinstimmung der Zahlenwerte, obwohl es sich einerseits um Copolymerisationen unter Einwirkung von Ultraschall und andererseits um AIBN initiierte Versuche bei  $T = 60 \text{ °C}$  handelt.

Das Ausbleiben der Reaktion von Styrol mit CSA wird vermutlich durch die Struktur des Anhydrids verursacht. Die Methylgruppe des Citraconsäureanhydrids vermindert einerseits die Polarität der C-C-Doppelbindung und setzt damit die Reaktivität des Monomers herab. Des Weiteren kann sie die Annäherung des Styrolmoleküls behindern und so die Bildung eines Diels-Alder-Produkts erschweren. In Abbildung 4.70 ist diese Problematik dargestellt.

*Abb. 4.70: Sterische Hinderung bei der Bildung eines Diels-Alder-Übergangszustandes von Styrol und Citraconsäureanhydrid.*



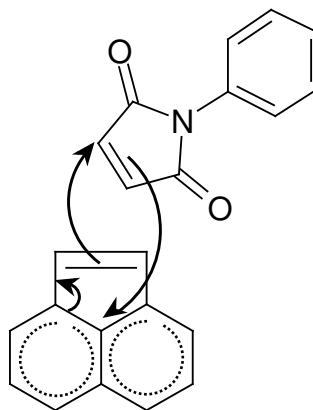
Untersuchungen von YANG und OTSU ergaben, dass die spontane Copolymerisation von S/CSA bei 50 °C in Masse mit etwa 0,3 %/h abläuft.<sup>147</sup> Bei einer Polymerisation in Lösung wird die Monomerkonzentration herabgesetzt und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit weiter verringert. Da Styrolmoleküle in der Lage sind, auch untereinander Diels-Alder-Reaktionen einzugehen und entsprechend der thermischen Selbstinitiierung eine Polymerisation zu starten, könnte erwartet werden, dass zumindest Polystyrol entsteht. Unter Anwendung von Ultraschall verläuft die Homopolymerisation von Styrol, [M] = 4 mol/L in Dioxan, mit 0,4 %/h äußerst langsam.<sup>17</sup> Bei den hier untersuchten Copolymerisationen beträgt die Styrolkonzentration nur noch 2 mol/L, so dass eine derartige Reaktion recht unwahrscheinlich ist oder mit extrem geringer Geschwindigkeit stattfindet.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass der Mechanismus der Donor-Acceptor-Copolymerisation nicht durch Ultraschall beeinflusst wird. D.h. es scheint durch die Beschallung nicht zu einer erhöhten Produktion von Radikalen zu kommen, die dann analog der durch Initiator gestarteten Copolymerisation abreagieren. Wäre dies der Fall, dann hätte die Copolymerisation von S/CSA mit Ultraschall stattfinden müssen.

Für die geringen Umsätze bei den Ace/NPI-Copolymerisationen kann es unterschiedliche Ursachen geben. So würde die in der Literatur beschriebene Dimerisierung von Acenaphthylen zu einer Reduzierung der für eine Reaktion verfügbaren Monomerkonzentration führen.<sup>148</sup> Die Bildung eines Diels-Alder-

Produktes mit Acenaphthylen als Dienkomponente wird wahrscheinlich sterisch erschwert, denn in dem sich bildenden Intermediat würde es zu einer starken Ringspannung kommen (Abbildung 4.71).

*Abb. 4.71: Für die Bildung eines Diels-Alder-Produktes erforderliche Wechselwirkungen zwischen Acenaphthylen und NPI.*

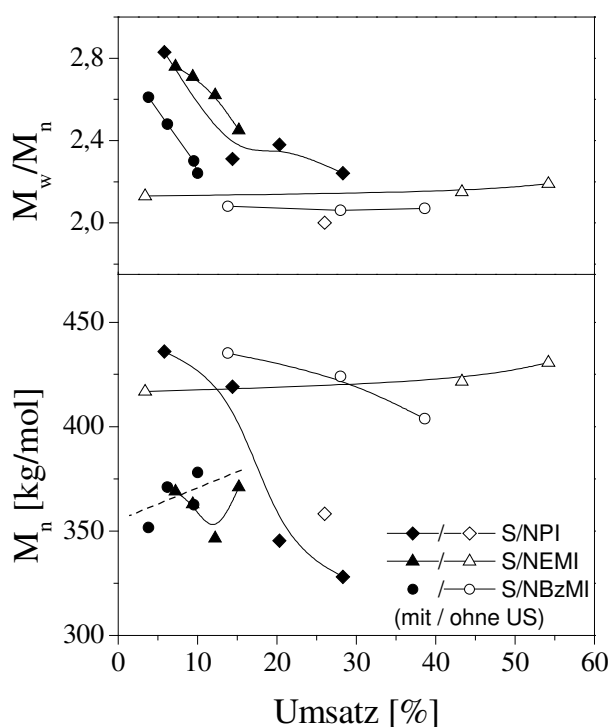


Bei Polymerisationen mit Acenaphthylen ist normalerweise nur die Doppelbindung des Fünfrings beteiligt, da dessen Ringspannung durch diese Reaktion verringert wird.<sup>149</sup> Dieser Reaktionsschritt wird schneller und mit größerer Wahrscheinlichkeit ablaufen als der über den Diels-Alder-Mechanismus.

Der Verlauf der Molmassen und Polydispersitäten mit dem Umsatz weist bei Anwendung von Ultraschall deutliche Unterschiede zu den ohne Beschallung gewonnenen Daten auf (Abbildung 4.72). Außerdem sind bei den S/Maleimid-Copolymerisationen mit Ultraschall wesentliche Abweichungen hinsichtlich des  $M_n$ -vs.-Umsatz-Verhaltens festzustellen.

Zu den Entwicklungen von  $M_n$  und  $PD$  der S/MSA- und S/ISA-Copolymere können keine Aussagen getroffen werden, da aufgrund der Säureanhydrid-Funktion die gelpermeationschromatographische Untersuchung nicht möglich ist.

Abb. 4.72: Umsatzabhängige Entwicklung von zahlenmittlerer Molmasse und Polydispersität bei Copolymerisationen von Styrol mit NPI, NBzMI und NEMI mit und ohne Ultraschall. Versuche gemäß Abb. 4.65-67.



Die ohne Ultraschall hergestellten Copolymere von S/NEMI und S/NBzMI weisen mit  $M_n > 400.000$  g/mol höhere Molmassen auf als die mit Ultraschall synthetisierten ( $M_n \approx 360.000$  g/mol). Diese beiden US-Copolymerisationen unterscheiden sich von der durch Ultraschall initiierten S/NPI-Reaktion, bei der zu Beginn vergleichsweise hohe Molmassen von  $M_n \approx 450.000$  g/mol entstehen und mit steigendem Umsatz ein deutlicher Abfall der molaren Masse zu beobachten ist. Mögliche Ursachen hierfür sind der sonochemische Polymerabbau sowie die im Reaktionsverlauf ansteigende Temperatur. Beides führt zu einer verstärkten Radikalbildung (Makroradikale und Monomerradikale) und bewirkt somit eine zusätzliche Initiierung. Mit der Zunahme der Radikalkonzentration ist eine Abnahme der Kettenlänge verbunden. Da außerdem mit steigendem Umsatz die Monomerkonzentration sinkt, ist die mittlere Molmasse später gebildeter Polymerketten geringer als zu Beginn der Reaktion. Die schwankenden  $M_n$ -Werte im Fall von S/NBzMI und S/NEMI können wahrscheinlich ebenfalls auf diese Effekte zurückgeführt werden.

Die Entwicklung der Polydispersität zeigt bei allen drei Systemen jeweils für die Ultraschall induzierten und für die Copolymerisationen ohne Ultraschall einen identischen Verlauf. Während die ohne Ultraschall hergestellten Polymere gleich bleibende  $PD$ -Werte von etwa 2,1 aufweisen, ist bei den Ultraschall-Produkten eine höhere, aber stark sinkende  $PD$  mit dem Umsatz zu beobachten. Dies ist ebenfalls eine

Charakteristik des Polymerabbaus, der hier offensichtlich gleich zu Beginn der Reaktion einsetzt, sobald Polymere mit ausreichender Kettenlänge entstanden sind. Ein Einfluss durch den Anstieg der Reaktionstemperatur ist hierbei nicht erkennbar. Infolge der Temperaturerhöhung kommt es i. A. vermehrt zu Abbruchreaktionen, so dass die Polydispersität ansteigen müsste.

Für die Ace/NPI-Copolymere ergeben sich sehr niedrige zahlenmittlere Molmassen von  $M_n < 6000$  g/mol bei  $PD > 3,4$ , was auf eine hohe Abbruchrate während der Polymerisation hindeutet.

### Copolymereigenschaften

Die Zusammensetzungen der synthetisierten Copolymere wurde über den elementaranalytisch ermittelten Sauerstoff- bzw. Stickstoffgehalt der Produkte (max. 5 % Umsatz) bestimmt (Tabelle 4.20). Anhand der Copolymerisationsparameter (Tab. 4.da2) lässt sich jeweils das theoretische Einbauverhältnis errechnen.

*Tab. 4.20: Durch Elementaranalytik erhaltene Einbauverhältnisse der Styrol/Säureanhydrid- und Styrol/subst. Maleimid-Copolymere, mit und ohne Ultraschall hergestellt. Vergleich mit theoretischen Werten, ermittelt aus den Copolymerisationsparametern (Tab. 4.18).*

	Copolymer- zusammensetzung [mol%]		
	mit US	ohne US	theor.
S/MSA	44/56	42/58	52/48
S/ISA	45/55	46/54	41/59
S/NPI	51/49	51/49	49/51
S/NBzMI	51/49	50/50	51/49
S/NEMI	52/48	52/48	-
Ace/NPI	78/22	81/19	-

Mit und ohne Einwirkung von Ultraschall werden nahezu gleiche Copolymerzusammensetzungen erhalten. Sie stimmen im Falle von S/NPI, S/NBzMI und S/ISA sehr gut mit den theoretischen Einbauverhältnissen überein, die aus den Copolymerisationsparametern ermittelt wurden, während sie bei S/MSA etwas abweichen. Eine IR-spektroskopische Untersuchung am S/MSA-Copolymer zeigt, dass ein Teil des Anhydrids hydrolysiert wurde, so dass ein erhöhter Sauerstoffanteil gemessen wird (Abbildung 4.73).



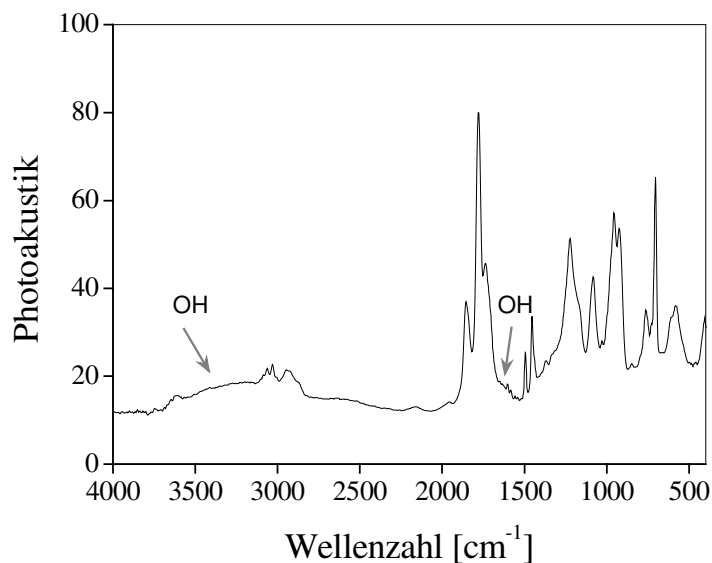


Abb. 4.73: IR-Spektrum von *P(S/MSA)*.

In die Ace/NPI-Copolymere wird unabhängig von der Polymerisationsmethode Ace bevorzugt eingebaut. Der statistische Aufbau im Zusammenhang mit den kleinen Molmassen dieser Produkte spricht für eine Copolymerisation mit Depolymerisation. Dieses Polymerisationsgleichgewicht von Ace und NPI wurde von IWATSUKI et al. beschrieben.<sup>150,151</sup> Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit  $[M_1] = [M_2] = 2 \text{ mol/L}$  ist die Gleichgewichtsmonomerkonzentration, oberhalb derer es zur Depolymerisation kommt, weit überschritten. In diesem Fall resultiert zwangsläufig ein statistisches Produkt. Da der Ace-Anteil im Copolymer sehr viel höher ist als der des Maleimids, müsste Ace die größere Reaktivität von beiden besitzen.

Hinsichtlich ihrer Glasübergangstemperaturen weisen die mit und ohne Ultraschall hergestellten Copolymere kaum Unterschiede auf (Tabelle 4.21). Des Weiteren stimmen die in der DSC gemessenen  $T_g$ s sehr gut mit Literaturwerten bzw. mit theoretischen Werten überein, die über die FOX-Gleichung berechnet wurden. Zur Berechnung wurden dabei die experimentell ermittelten Copolymerzusammensetzungen (Tab. 4.da4) verwendet. Zu Poly(NEMI) wurde keine Literaturangabe gefunden. Die DSC-Messkurven zeigen für das Ace/NPI-Copolymer bis 400 °C keinen eindeutigen Glasübergang. Es ist jedoch möglich, dass es eine weit höhere  $T_g$  besitzt, da die von P(NPI) 340 °C beträgt und für Poly(Ace) sehr unterschiedliche  $T_g$ s zwischen 214-345 °C sowie über 350 °C angegeben werden.<sup>da4</sup>

Tab. 4.21: Glasübergangstemperaturen der Styrol/Säureanhydrid- und Styrol/subst. Maleimid-Copolymere, mit und ohne Ultraschall hergestellt. Vergleich mit theoretischen Werten, berechnet nach FOX mit den  $T_g$ s der Homopolymere<sup>146</sup> bzw. mit Literaturdaten.<sup>152</sup>

	$T_g$ [°C]		
	mit US	ohne US	theor./Lit.
S/MSA	214	213	222
S/ISA	183	187	179
S/NPI	219	218	214
S/NBzMI	162	150	145
S/NEMI	182	181	-
Ace/NPI	n.b.	n.b.	-

#### 4.2.2 Copolymerisationen nicht thermisch initiiender Systeme

Bei den Umsetzungen der Donor-Monomere IP und DMB mit dem Acceptor NPI kann eine thermische Initiierung, wie sie bei den S-Copolymerisationen stattfindet, ausgeschlossen werden. Die Bildung eines Diels-Alder-Produkts führt hier, im Gegensatz zu den Addukten mit Styrol, nicht zur Radikalbildung. Effekte des Ultraschalls, die die thermische Initiierung lediglich beschleunigen, kommen hierbei also nicht zum Tragen. Die Versuche sollen weiteren Aufschluss geben, ob Ultraschall alleine den Start von Donor-Acceptor-Copolymerisationen bewirken kann.

Dem  $Q, e$ -Schema zufolge sind die Donor-Eigenschaften von IP und DMB geringer als die von S und Ace (Tabelle 4.22). Für Copolymerisationen mit IP und DMB als Comonomere sind demnach niedrigere Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten.

Tab. 4.22:  $Q, e$ -Werte zu NPI und den untersuchten Comonomeren.<sup>146</sup>

	$Q$	$e$
NPI	2,81	3,24
Styrol	1,0	-0,8
Ace	0,72	-1,88
	1,5	-0,63
IP	1,99	-0,55
DMB	1,42	-0,43

Copolymerisationsparameter sind zu den hier untersuchten Kombinationen IP/NPI und DMB/NPI nicht bekannt.

### Copolymerisationsverhalten

Bei der experimentellen Durchführung der Reaktionen von DMB bzw. IP mit NPI wurden unter Beachtung der jeweiligen Siedepunkte dieser Substanzen Temperaturen von 60 °C bzw. 30 °C eingestellt. Aus den Ansätzen mit 2,3-Dimethylbutadien konnte kein Produkt isoliert werden. Ebenso wurde bei der Umsetzung von IP mit NPI ohne Ultraschall kein Polymer erhalten. Unter Anwendung von Ultraschall stagniert der Umsatz der IP/NPI-Copolymerisation bei 1-2 % (Abbildung 4.74).

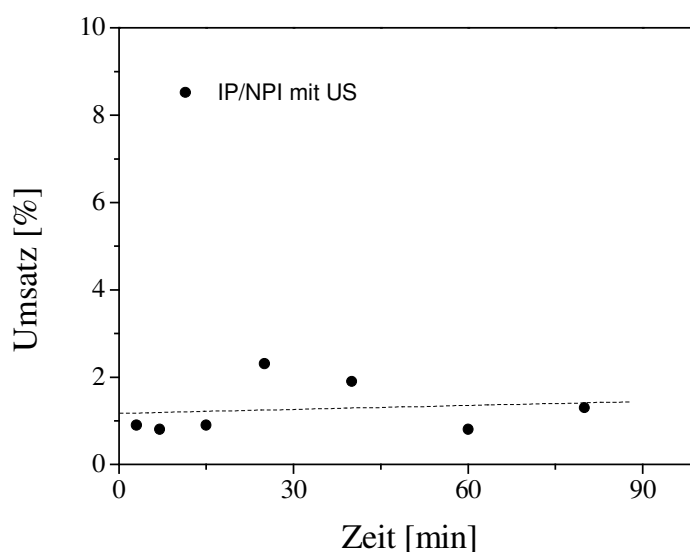


Abb. 4.74: Umsatz vs. Zeit bei Copolymerisationen von IP mit NPI unter Anwendung von Ultraschall (MW 268).

Die Bestimmung der molaren Masse durch GPC war hier nicht möglich, da die Proben teilweise unlöslich waren und die ermittelten niedrigen Molmassen außerhalb der Kalibrierung lagen.

### Copolymereigenschaften

Aufgrund der geringen Substanzmenge ist eine umfassende Charakterisierung des IP/NPI-Copolymers nicht möglich. So kann hinsichtlich der  $T_g$  des Produkts keine Aussage getroffen werden. Der elementaranalytischen Untersuchung zufolge wird das Maleimid bevorzugt in das IP/NPI-Copolymer eingebaut (Tab. 4.23).

Tab. 4.23: Zusammensetzungen der NPI-Copolymere nach elementaranalytischen Untersuchungen.

	Copolymer- zusammensetzung [mol%]	
	mit US	ohne US
IP/NPI	27/73	kein Produkt
DMB/NPI	kein Produkt	

Isopren ist mit  $e = -0,55$  ein schwächerer Elektronendonator, verglichen mit Styrol, so dass die Bildung eines Diels-Alder-Produkts mit NPI vermutlich nur langsam erfolgt. Die Einwirkung von Ultraschall nimmt darauf keinen wesentlichen Einfluss, denn der in diesem Fall ermittelte Umsatz bleibt konstant bei einem sehr geringen Wert.

Dimethylbutadien hat einen niedrigen  $e$ -Wert von  $-0,43$  und besitzt damit eine sehr geringe Donorstärke, die möglicherweise nicht ausreicht, um unter den gegebenen Bedingungen mit einem Acceptormonomer zu reagieren. Auch hier kann keine Einflussnahme durch die Beschallung festgestellt werden.

Die Ergebnisse bestätigen, dass auch für die US-Copolymerisation von Donatoren und Acceptoren eine thermische Initiierung benötigt wird. Ein Effekt des Ultraschalls auf die Diels-Alder-Reaktion oder eine durch die Kavitation ausgelöste Radikalbildung zur Initiierung der Reaktion kann somit ausgeschlossen werden.

#### 4.2.3 Zusammenfassung

Die experimentellen Ergebnisse belegen, dass Elektronendonator-Acceptor-Copolymerisationen mit Ultraschall beschleunigt werden können. Die Initiierung erfolgt hierbei jedoch thermisch und wird in ihrem Mechanismus durch die Beschallung offenbar nicht beeinflusst.

Im Gegensatz zur spontanen Copolymerisation ohne Ultraschall und ohne weiteren Initiator, bei der Inhibierungszeiten zu beobachten sind, führt die Anwendung von Ultraschall zum unmittelbaren Reaktionsstart. Als Ursachen hierfür sind die effektive Entfernung des Inhibitors Sauerstoff und die höhere Diffusion anzusehen. Im Verlauf der Reaktion werden durch den sonochemischen Abbau von gerade entstandenem Polymer die Radikalkonzentration und damit auch die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit erhöht.

Die ermittelten Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten stehen im Wesentlichen im Einklang mit der zu erwartenden Reihenfolge, die sich aus der Differenz zwischen Acceptor- und Donorstärke ableitet. Die experimentell beobachtete verminderte Reaktivität von S/MSA kann auf eine Komplexbildung von MSA durch das Lösungsmittel Dioxan zurückgeführt werden.

Die Polymerisationen von Styrol mit CSA ergeben unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein Produkt, was vermutlich strukturell bedingt ist. Auch die Reaktion zwischen Ace und NPI unterliegt möglicherweise einer sterischen Hinderung, so dass nur geringe Umsätze erhalten werden. Ein Einfluss durch die Anwendung von Ultraschall ist in beiden Fällen nicht festzustellen.

Ein Vergleich der Polymerisationsmethoden zeigt, dass der Einsatz von Ultraschall zu Produkten mit kleineren Molmassen und höheren Polydispersitäten führt. Dies sind Folgen des sonochemischen Polymerabbaus und des Temperaturanstiegs im Verlauf der Reaktion. Hinsichtlich der Glasübergangstemperatur und der Zusammensetzung sind keine Unterschiede zwischen den Copolymeren festzustellen. Alle erhaltenen Styrol-Copolymere sind nahezu alternierend aufgebaut. Hingegen erfolgt bei den Copolymerisationen mit Ace ein statistischer Aufbau.

Eine Einflussnahme durch Ultraschall auf den Diels-Alder-Mechanismus zur thermischen Initiierung bzw. auf die Donor-Acceptor-Copolymerisation kann nicht nachgewiesen werden.

### 4.3 Ultraschall initiierte Emulsionspolymerisation

Bei Untersuchungen der durch Ultraschall initiierten Emulsionspolymerisation wurde für BuA eine wesentlich höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeit festgestellt als für S und MMA.<sup>153</sup> Als Ursache hierfür wird die hohe Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante ( $k_p$ ) von BuA angenommen. Aufgrund der allgemein hohen Reaktivität von Acrylaten ist zu erwarten, dass bei Copolymerisationen mit S bzw. mit MMA höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten resultieren, verglichen mit denen der S- bzw. MMA-Homopolymerisation.

In diesem Abschnitt wird das Copolymerisationsverhalten von S bzw. MMA mit BuA und weiteren Acrylaten in der Ultraschall initiierten Emulsionspolymerisation (US-Emulsionspolymerisation) untersucht.

Die Versuche hierzu wurden als (o/w)-Emulsionen mit einem Monomergehalt von 10 ma.-% sowie 1 ma.-% Natriumdodecylsulfat (SDS) als Emulgator durchgeführt. Ein zusätzlicher Initiator wurde nicht verwendet. Die Polymerisationen erfolgten bei  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einem Ultraschalleintrag von  $I_{US} \approx 15\text{ Wcm}^{-2}$ . Da die Entnahme einzelner Proben aus dem heterogenen Reaktionsgemisch möglicherweise die Verhältnisse der Komponenten verändert, wurden die Polymerisationen nach einer festen Zeit, meist 20 min, beendet und der gesamte Ansatz aufgearbeitet. Vergleichende Betrachtungen der Produkte beziehen sich somit auf eine einheitliche Reaktionsdauer, nicht auf einen bestimmten Umsatzwert.

Abbildung 4.75 zeigt eine Übersicht der in diesem Kapitel verwendeten Acrylate *n*-Butylacrylat (BuA), 2-Ethylhexylacrylat (EHA), Ethoxyethylacrylat (EOEA) und Isobornylacrylat (iBoA) sowie Styrol (S) und Methylmethacrylat (MMA).

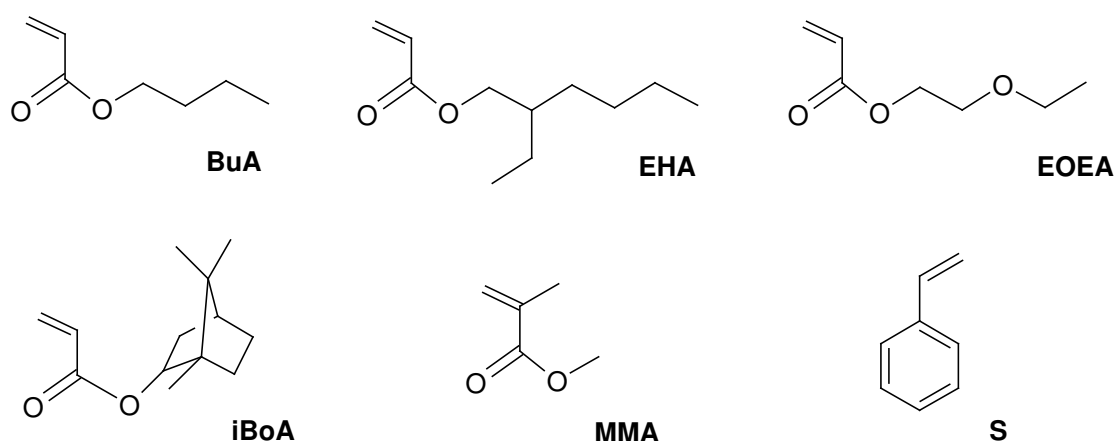


Abb. 4.75: Strukturen der in den US-Emulsionspolymerisationen verwendeten Acrylate sowie von S und MMA.

#### 4.3.1 Homopolymerisationen

Um die monomerspezifischen Einflüsse auf die Ultraschall initiierte Emulsionspolymerisation zu ermitteln, wurden Homopolymerisationen durchgeführt. Zum Vergleich werden Daten zur Wachstumsgeschwindigkeit der Monomere in Masse aus der Literatur herangezogen (Tabelle 4.24).

Tab. 4.24: Literaturwerte von  $k_p$  (Massepolymerisationen) für die verwendeten Monomere.<sup>154</sup>

Monomer	$k_p [Lmol^{-1}s^{-1}]$	
BuA	16100 (25 °C)	40400 (70 °C)
EHA	18030 (25 °C)	-
EOEA	-	-
iBoA	-	-
MMA	323 (25 °C)	1050 (70 °C)
S	86 (25 °C)	480 (70 °C)

Zu EOEA und iBoA wurden keine Literaturangaben gefunden.

Für unterschiedliche Methacrylate und Styrol wurde mittels der PLP (puls laser polymerization) folgende Reihe der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante ermittelt:<sup>154</sup>

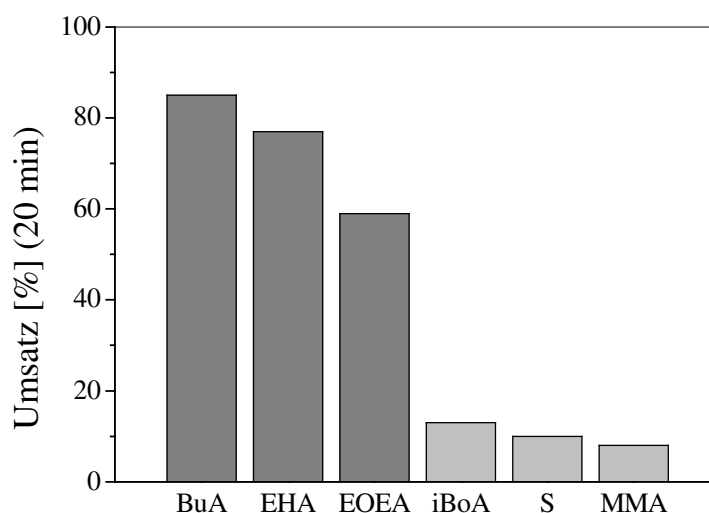


In Analogie hierzu ist eine entsprechende Abfolge bei den Acrylaten zu erwarten:



Für die durch Ultraschall induzierte Homopolymerisation konnten folgende Umsätze nach 20 min Reaktionszeit experimentell bestimmt werden (Abb. 4.76).

Abb. 4.76: US-Emulsionspolymerisationen: Nach 20 min erzielte Umsätze.  $T = 80\text{ °C}$ , 1 ma.-% SDS, 10 ma.-% Monomer (MW 288, 313, 314, 321).



Aus diesen Werten lässt sich folgende Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit aufstellen:



Die einzelnen Monomere zeigen hierbei erhebliche Unterschiede. BuA und EHA erreichen schnell hohe Umsätze von 85 % bzw. 77 %, mit EOEA werden 59 % erzielt. Demgegenüber wird bei iBoA ein vergleichsweise niedriger Umsatzwert von 13 % verzeichnet, der somit im Bereich der S- und MMA-Homopolymerisationen liegt.

Aus diesen Werten wird deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von BuA größer ist als von EHA. Zudem wird für Styrol eine geringfügig höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeit erhalten als für MMA, obwohl sich die  $k_p$ -Werte signifikant unterscheiden (Tab. 4.24). iBoA weist eine deutlich geringere Bruttoreaktionsgeschwindigkeit auf, als die in Anlehnung an die Literatur<sup>154</sup> aufgestellte Reihenfolge erwarten lässt.

Der Sachverhalt, dass die Bruttogeschwindigkeit von BuA etwas größer ist als die von EHA, deckt sich mit den Erkenntnissen von PLESSIS et al.<sup>155</sup>, die für EHA in der Emulsionspolymerisation einen niedrigeren  $k_p$ -Wert gefunden haben als für BuA.

Neben der Wachstumskonstanten  $k_p$  hat nach HANSEN et al.<sup>116</sup> vor allem die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der Monomere einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 4.25).

Tab. 4.25: Löslichkeit der Monomere in Wasser bei  $T = 20\text{ °C}$ .<sup>156</sup>

Monomer	Wasserlöslichkeit
BuA	1,4 g/L
EHA	0,1 g/L
EOEA	-
iBoA	-
MMA	11,5 g/L
S	0,32 g/L

Für EOEA und iBoA wurden diesbezüglich keine Daten gefunden. Es ist allerdings anzunehmen, dass EOEA aufgrund des langen Ester-Restes nur sehr wenig löslich ist. Durch den voluminösen Rest von iBoA dürfte dieses unlöslich in Wasser sein.

Hieraus ergibt sich die nachstehende Reihenfolge der Wasserlöslichkeit der Monomere:





Eine höhere Wasserlöslichkeit, wie die von MMA, führt dazu, dass die Absorption der betreffenden Monomere in die Partikel gemindert wird. Daraus resultiert eine geringere Monomerkonzentration in den Partikeln und nach Gleichung 2.28 eine Verringerung von  $R_p$ .

Mit seiner langkettigen Estergruppe ähnelt EOEA dem EHA, welches als Co-Emulgator fungieren kann, indem es sich in die Grenzschicht zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase einlagert.<sup>157</sup> Da die Aktivität als Co-Emulgator mit der Alkylkettenlänge zunimmt, ergibt sich:

$$\text{EOEA} < \text{EHA}$$

Die Anwesenheit eines Co-Emulgators fördert die Bildung von Micellen und die Stabilität der Monomertröpfchen. Die daraus resultierende Zunahme der Partikelanzahl führt generell zu einer höheren Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (vgl. Gl. 2.28). Dies spiegelt sich in den erzielten Umsätzen dieser Monomere wider (Abb. 4.76).

Ebenso ist neben den Unterschieden in der Wasserlöslichkeit der Dampfdruck der Monomere bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit, da bei einem hohen Dampfdruck die Anzahl der gebildeten Radikale verringert wird. Dieser Aspekt wurde von WANG et al.<sup>131,132</sup> im Zusammenhang mit Polymerisationen von BuA und MMA in Gegenwart anorganischer Nanopartikel diskutiert. Allgemein führen Substanzen mit hohem Dampfdruck in einer kavitierenden Lösung dazu, dass sich die Kavitationsblasen im Verlauf der Kompressions-Expansions-Zyklen verstärkt mit Dampf füllen. Dadurch wird der Blasenkollaps gedämpft, und es resultieren geringere Maximalwerte von Druck und Temperatur. Für die US-Emulsionspolymerisation bedeutet dies eine Minderung der Radikalproduktion. Eine hohe Anzahl an Primärradikalen ist jedoch erforderlich, um eine effiziente Initiierung und eine hohe Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zu erzielen. In Tabelle 4.26 sind die Dampfdruck-Werte der verwendeten Monomere aufgeführt.

Tab. 4.26: Dampfdruck der verwendeten Monomere bei  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>156</sup>

Monomer	Dampfdruck
BuA	5,3 hPa
EHA	0,12 hPa
EOEA	-
iBoA	-
MMA	53 hPa
S	6 hPa

Zu EOEA und iBoA wurden keine Angaben gefunden.

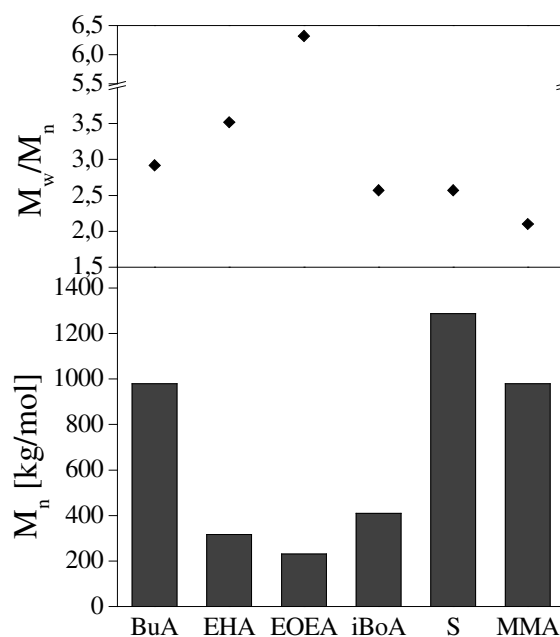
Aus den Daten wird ersichtlich, dass der vergleichsweise hohe Dampfdruck von MMA im Vergleich zu S ein möglicher Grund für den geringeren Umsatz bei der MMA-Homopolymerisation ist.

Obwohl der hohe  $k_p$ -Wert von iBoMA und die geringe Wasserlöslichkeit von iBoA auf eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit von iBoA schließen lassen, konnte dies in der US-Emulsionspolymerisation experimentell nicht bestätigt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die unterschiedlichen Umsätze der Homopolymerisationen mit Ultraschall in Emulsion hauptsächlich auf die  $k_p$ -Werte der Monomere zurückzuführen sind. Ein hoher Dampfdruck und eine partielle Wasserlöslichkeit vermindern die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit.

Die hergestellten Homopolymere wurden mittels GPC charakterisiert (Abbildung 4.77). Bei PS und PiBoA wurde hierzu ein PS-Standard verwendet, bei den übrigen Poly(Acrylaten) und PMMA ein PMMA-Standard.

Abb 4.77: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten von Produkten der US-Emulsionspolymerisationen gemäß Abb. 4.76.



Es ist ersichtlich, dass mit US-Emulsionspolymerisationen hochmolekulare Polymere hergestellt werden können. Bei PBuA, PMMA und PS werden molare Massen von  $M_n \geq 1 \cdot 10^6$  g/mol erhalten. Die zahlenmittleren Molmassen von PEHA, PEOEA und PiBoA liegen mit  $M_n = 200.000\text{--}400.000$  g/mol deutlich darunter. Die Polydispersitäten betragen  $PD = 2,1\text{--}3,5$ , mit Ausnahme von PEOEA, dessen hohe  $PD > 6,0$  im Zusammenhang mit einem verhältnismäßig niedrigen  $M_n$ -Wert auf vermehrte Abbruchreaktionen hindeutet. Aus den experimentellen Daten kann nachstehende Reihenfolge für die Häufigkeit von Abbrüchen abgeleitet werden:

$$\text{EOEA} > \text{EHA} > \text{iBoA} > \text{BuA} \approx \text{MMA} > \text{S}$$

Die häufigeren Abbruchreaktionen bei den Monomeren EOEA, EHA und iBoA hängen möglicherweise mit ihrer sehr geringen Wasserlöslichkeit zusammen. Sie können als Monomer-Radikale sehr schnell in die Partikel absorbiert werden<sup>118</sup> und mit einer bestehenden Radikalkette reagieren. Demgegenüber erfolgt die Absorption von BuA-, S- und MMA-Radikalen erst ab einer kritischen Länge von 2 bzw. 4 Monomereinheiten.

Die Ursache für die allgemein erhöhten  $PD$ -Werte sind neben Abbruchreaktionen die bei der US-Emulsionspolymerisation parallel ablaufenden Reaktionen, bei denen Polymerspezies mit unterschiedlichen Molmassen entstehen:

- Polymerisation durch Initiierung von Monomeren 
$$I'^* + M \rightarrow I'-M^* \rightarrow \rightarrow P_n^* \quad (4.24)$$

- Abbau bestehender Polymerketten 
$$P_n \rightarrow P_m^* + P_q^* \quad \text{mit } n = m + q \quad (4.25)$$

- Polymerisation infolge der Initiierung durch Makroradikale 
$$P_m^* + M \rightarrow P_{m+1}^* \quad (4.26)$$

Die Einflussnahme durch den Polymerabbau ist dabei verhältnismäßig gering, da bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C ein Abbau nur bedingt stattfindet.

#### 4.3.2 Copolymerisationen unter Variation einzelner Reaktionsparameter

Am Beispiel der Systeme BuA/S und BuA/MMA werden im Folgenden die Einflüsse der Ultraschallung, der Beschallungsdauer sowie der Emulgatorkonzentration untersucht.

##### mit/ohne Ultraschall

Umsetzungen von BuA/S und BuA/MMA im Verhältnis 50/50 mol% wurden unter Einwirkung von Ultraschall und ohne Ultraschall - unter sonst identischen Bedingungen - durchgeführt. Die Umsatzdaten hierzu sind in Tabelle 4.27 aufgelistet.

Tab. 4.27: Gegenüberstellung der Umsätze, erzielt in Emulsionspolymerisationen mit und ohne Ultraschall. M1/M2 50/50 mol%.

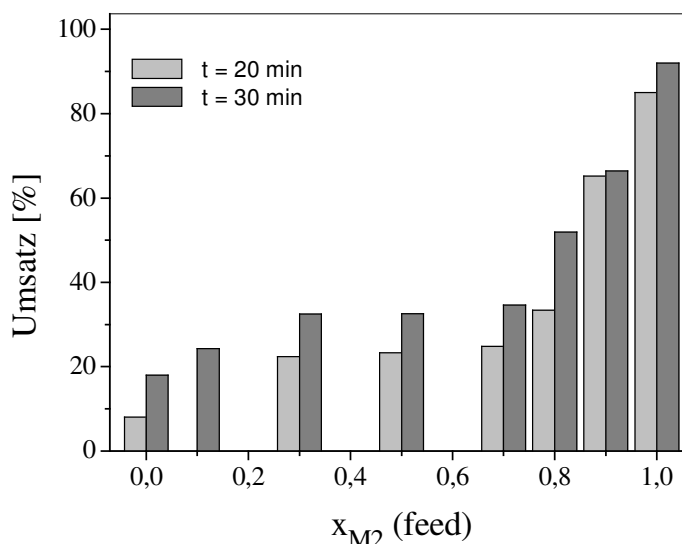
	Umsatz [%]		t [min]
	mit US	ohne US	
BuA/S	35	0	20
BuA/MMA	23	0	20

Die Versuche ohne Ultraschall und ohne Initiator ergeben kein Produkt. Damit kann unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine thermische Initiierung der Polymerisation ausgeschlossen werden. Die Auslösung der Polymerisation ist demnach, wie in der Literatur beschrieben, allein auf den Ultraschall zurückzuführen.<sup>121,122,128</sup>

### Beschallungsdauer

Um den Einfluss der Beschallungsdauer zu bestimmen, wurden Copolymerisationen von MMA mit BuA in unterschiedlichen Monomerverhältnissen mit 20 und 30 min Reaktionsdauer durchgeführt (Abbildung 4.78).

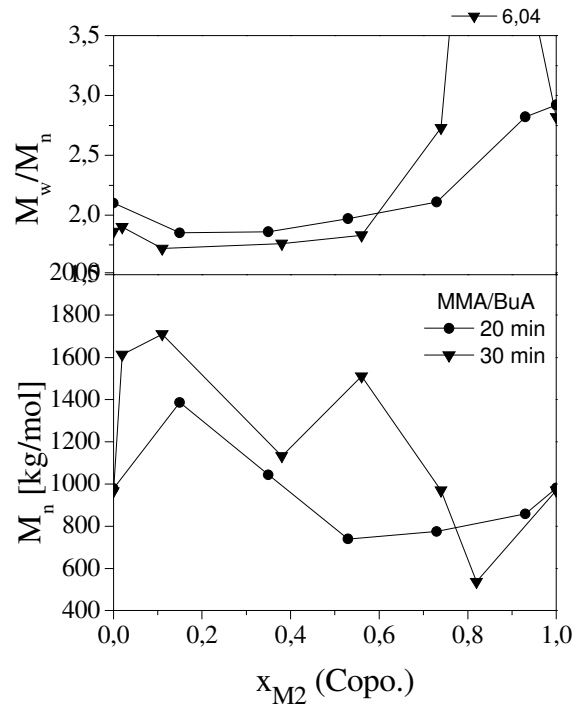
Abb. 4.78: Vergleich der Umsätze nach 20 und 30 min, abhängig vom Feed-BuA-Gehalt, bei MMA/BuA-Copolymerisationen in Emulsion unter Anwendung von Ultraschall (MW 290, 297, 302-305, 308, 310, 331, 332, 334, 335).



Bei einer Verlängerung der Reaktionsdauer um 10 min beträgt die Umsatzsteigerung im Mittel 10 %. Eine Ausnahme bilden die Copolymerisationen mit 90 mol% BuA. Der erhöhte Umsatzwert nach 20 min ist möglicherweise durch den Einschluss von Monomer bei der Fällung verursacht worden.

Aus Abbildung 4.79 ist ersichtlich, dass bei längerer Versuchsdauer etwas niedrigere Polydispersitäten resultieren (bis 70 mol% BuA), was auf den Polymerabbau durch Ultraschall zurückgeführt werden kann. Eine Molmassenreduzierung ist aber nicht zu beobachten, da bei US-Emulsionspolymerisationen Polymerwachstum und -abbau gleichzeitig stattfinden, wobei der Abbau aufgrund der hohen Temperatur nur langsam erfolgt. Mit dem niedrigen  $M_n$ - und hohen  $PD$ -Wert ist das Copolymer aus dem 90/10 mol%-Ansatz (30 min) vermutlich ein Ausreißer in dieser Versuchsreihe. Allgemein können nach einer Reaktionsdauer von 30 min stärkere Schwankungen der molaren Massen festgestellt werden, die vermutlich durch die in den Gleichungen 4.24-4.26 aufgezeigten, parallel ablaufenden Wachstums- und Abbaureaktionen verursacht werden.

Abb. 4.79: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten der MMA/BuA-Copolymere aus den US-Emulsionspolymerisationen gemäß Abb. 4.78.

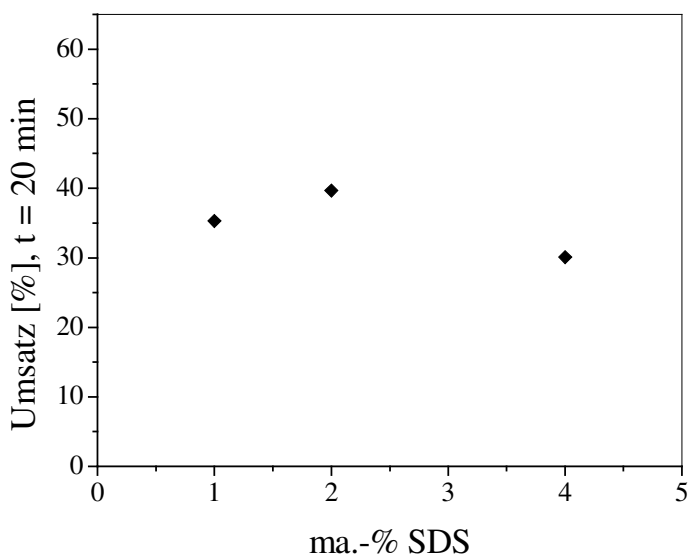


### Emulgatorkonzentration

Die Rolle des Emulgators in der US-Emulsionspolymerisation ist umstritten. Insbesondere die Arbeitsgruppen um WANG und STOFFER gehen davon aus, dass Emulgatormoleküle als Radikalquelle fungieren und somit maßgeblich an der Initiierung beteiligt sind.<sup>122,123,127</sup> Nach OOI, BIGGS sowie GRIESER hingegen bewirkt der Emulgator nur eine Stabilisierung der monomergefüllten Micellen und Monomertröpfchen.<sup>121,125</sup> Beide werden in der US-Emulsionspolymerisation als Reaktionsort angesehen, im Gegensatz zur konventionellen Emulsionspolymerisation, bei der die Polymerisation ausschließlich in den Micellen stattfindet.

In Abbildung 4.80 ist am Beispiel des Systems BuA/S (50/50 mol%) der Umsatz in Abhängigkeit der Emulgatorkonzentration dargestellt.

Abb 4.80: Einfluss des Emulgatorgehaltes auf den Umsatz bei US-Emulsionspolymerisationen von BuA/S (50/50 mol%) (MW289, 306, 307).

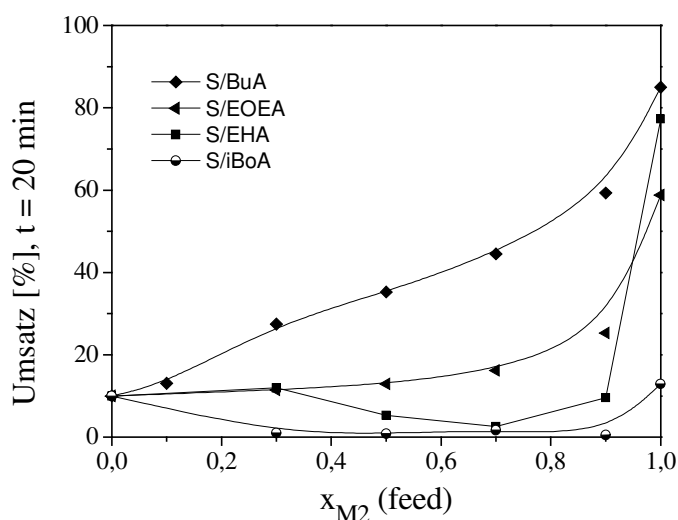


Im untersuchten Konzentrationsbereich beträgt der Umsatz  $35 \pm 5 \%$  nach 20 min Reaktionszeit. Durch eine Erhöhung des Gewichtsanteils des Emulgators SDS wird keine signifikante Änderung des Umsatzes erzielt. Daraus kann geschlossen werden, dass der Emulgator keine initiiierenden Radikale liefert bzw. diese nur in so geringer Menge gebildet werden, dass ihr Einfluss auf  $R_p$  vernachlässigbar ist. Würde die Initiierung der US-Emulsionspolymerisation hauptsächlich durch Emulgatorradikale erfolgen, so müsste es mit zunehmender SDS-Konzentration zu einer verstärkten Initiierung kommen, woraus eine deutliche Zunahme der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit resultieren würde. Die Funktion des Emulgators besteht demnach darin, die Bildung von Micellen zu ermöglichen und Monomertröpfchen zu stabilisieren. Um den Einfluss des Emulgators auf die Polymerisation möglichst gering zu halten, werden die Experimente mit einer niedrigen Emulgatorkonzentration von 1 ma.-% durchgeführt.

#### 4.3.3 Copolymerisationen von Styrol mit Acrylaten

Die Copolymerisationen von S mit den verschiedenen Acrylaten erfolgten mit den Comonomerverhältnissen 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 und 90/10 mol%. In Abbildung 4.81 sind die nach einer Reaktionsdauer von 20 min erhaltenen Umsätze in Abhängigkeit der Zusammensetzung im Ansatz dargestellt.

Abb 4.81: Copolymerisationen von S mit BuA, EHA, EOEA und iBoA. Umsätze nach 20 min bei US-Emulsionspolymerisationen in Abhängigkeit vom Acrylat-Anteil (= M2) im Ansatz (MW 288, 289, 298-301, 313-324, 327-330, 333, 336, 337).



Gemäß der Erwartung kann bei dem System S/BuA eine erhebliche Umsatzsteigerung mit zunehmendem Acrylat-Anteil im Ansatz festgestellt werden. Bei der Copolymerisation von S/EOEA ist dieser Effekt wegen der im Vergleich zu BuA geringeren Reaktivität von EOEA weniger stark ausgeprägt.

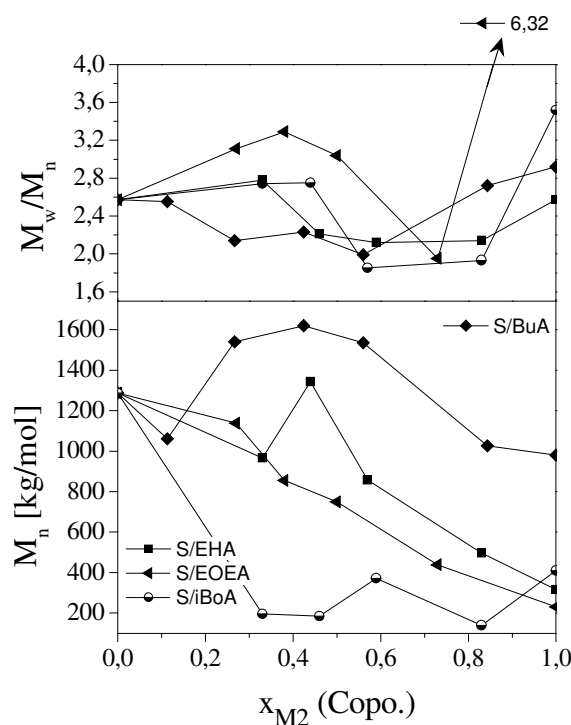
Die Copolymerisationen von S mit EHA zeigen bezüglich des Umsatzes ein abweichendes Verhalten, da die Umsatzwerte mit steigendem EHA-Gehalt bis zu einem Minimum bei ~ 70 mol% EHA sinken. Diese Ergebnisse konnten reproduziert werden. Die Comonomere S und EHA weisen zwar vergleichbare, geringe Wasserlöslichkeiten auf, doch aufgrund seiner Struktur kann EHA als Co-Emulgator fungieren.<sup>157,165</sup> Die EHA-Monomere ordnen sich so in den Grenzschichten von Micellen und Monomertröpfchen an, dass die Alkylkette in die Partikel hineinragt, während sich die Acrylatgruppe mit der Doppelbindung zur wässrigen Phase hin ausrichtet. Die räumliche Trennung der reaktiven Zentren der Comonomere kann auf diese Weise zu den geringen Umsätzen führen.

Da iBoA bereits bei der Homopolymerisation eine geringe Bruttoreaktionsgeschwindigkeit aufwies (vgl. Abb. 4.76), sind auch bei den Copolymerisationen mit S keine Umsatzsteigerungen zu erwarten. Dies wird durch die experimentellen Daten bestätigt. Die äußerst geringen Umsatzwerte < 2 % sind dadurch zu erklären, dass die Kreuzwachstumsschritte i. A. langsamer ablaufen als das entsprechende Homowachstum der Monomere, so dass eine niedrigere Bruttoreaktionsgeschwindigkeit resultiert.



Die Produkte aus den Copolymerisationen wurden mittels GPC charakterisiert (Kalibrierung mit einem PS-Standard) und durch Elementaranalyse hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. In Abbildung 4.82 sind die Molmassen und Polydispersitäten in Abhängigkeit vom Acrylat-Anteil im Copolymer dargestellt.

Abb 4.82: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten der S/Acrylat-Copolymere, hergestellt in US-Emulsionspolymerisation, gemäß Abb. 4.80.



Die S/BuA-Copolymere zeigen hierbei signifikante Unterschiede zu den übrigen S/Acrylat-Copolymeren, da sie hohe Molmassen aufweisen, die im Bereich der entsprechenden Homopolymere und auch deutlich darüber liegen. Wie bei den Homopolymerisationen von S und BuA (Abb. 4.77) sind auch bei den Copolymerisationen dieser Monomere Abbruchreaktionen von untergeordneter Bedeutung, was sich in den niedrigeren  $PD$ -Werten äußert. Die molaren Massen der S/EHA- und S/EOEA-Copolymere liegen im Wesentlichen zwischen denen der Homopolymere. In diesen Systemen korreliert die Häufigkeit von Abbrüchen mit dem Acrylat-Gehalt. Demgegenüber geben die vergleichsweise niedrigen  $M_n$ -Werte der S/iBoA-Copolymere einen Hinweis auf eine starke Zunahme der Abbruchreaktionen in diesem System. Dies erklärt die geringen Umsätze, d.h. die niedrigen Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten, die bei den S/iBoA-Reaktionen festgestellt wurden. Die Polydispersitäten zeigen bei den Copolymerisationen von S mit EHA, EOEA und iBoA keine einheitliche Tendenz.

Mit Hilfe der elementaranalytisch ermittelten Copolymerzusammensetzungen wurden trotz relativ hoher Umsätze die Copolymerisationsparameter nach der Methode von Kelen-Tüdös bestimmt (Abbildungen 4.83-86).

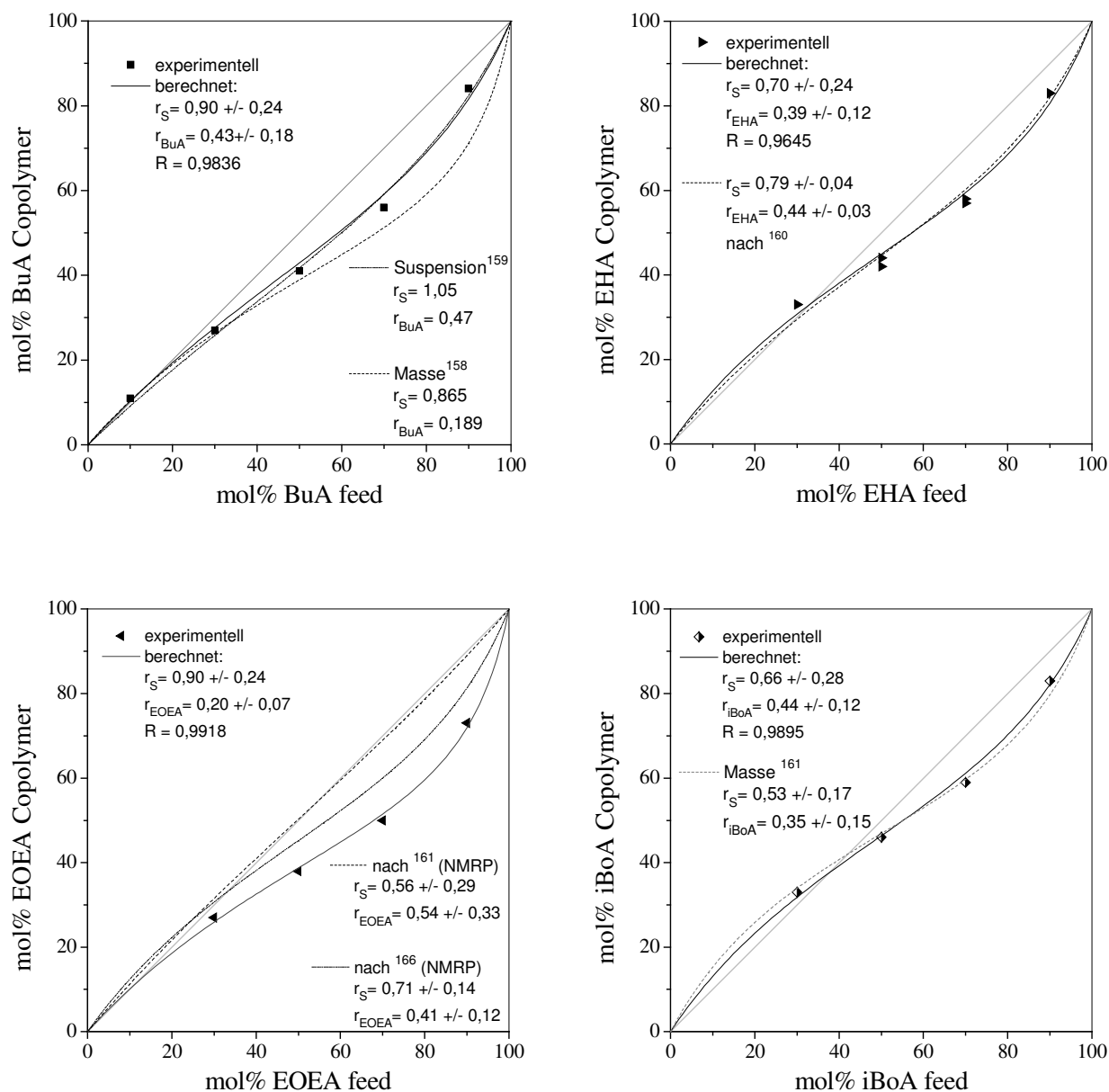


Abbildung 4.83-86: Copolymerisationsdiagramme zu den Umsetzungen von Styrol mit den Acrylaten BuA, EHA, EOEa und iBoA in US-Emulsionspolymerisationen. Vergleich der experimentellen Daten mit Literaturwerten.

Die Emulsionscopolymerisation von S mit BuA mittels Ultraschall ergibt Werte von  $r_S = 0,90 \pm 0,24$  und  $r_{BuA} = 0,43 \pm 0,18$  mit einem Korrelationskoeffizienten von  $R = 0,9836$ . Die Parameter weichen insbesondere bei höherem BuA-Anteil im Ansatz von denen einer Massepolymerisation ab,<sup>158</sup> was durch die hohen Umsätze bedingt

sein wird. Sie korrelieren jedoch sehr gut mit  $r$ -Werten, die für die S/BuA-Copolymerisation in Suspension, ebenfalls bei hohen Umsätzen, von TAUBE ermittelt wurden.<sup>159</sup>

Für die US-Emulsionspolymerisation von S mit EHA werden Copolymerisationsparameter von  $r_S = 0,70 \pm 0,24$  und  $r_{EHA} = 0,39 \pm 0,12$  mit einem Korrelationskoeffizienten von  $R = 0,9645$  erhalten. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Daten aus einer konventionellen Emulsionspolymerisation überein.<sup>160</sup>

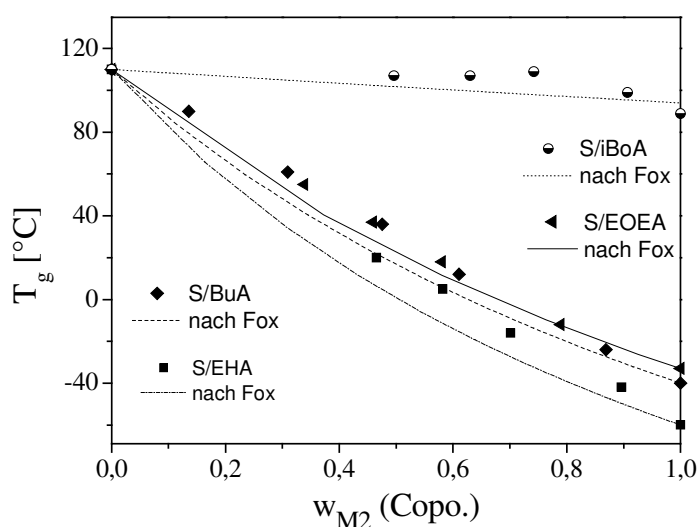
Für die Reaktion von S mit EOEA sind lediglich Copolymerisationsparameter aus der *N*-Oxyl-kontrollierten radikalischen Massepolymerisation bekannt.<sup>161,166</sup> Die aus der US-Emulsionspolymerisation von S/EOEA erhaltenen Werte weichen mit  $r_S = 0,90 \pm 0,24$  und  $r_{EOEA} = 0,20 \pm 0,07$  mit einem Korrelationskoeffizienten von  $R = 0,9918$  geringfügig davon ab.

Im Falle der S/iBoA-Copolymerisation mit Ultraschall in Emulsion werden Copolymerisationsparameter von  $r_S = 0,66 \pm 0,28$  und  $r_{iBoA} = 0,44 \pm 0,12$  ( $R = 0,9895$ ) erhalten, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten einer radikalischen Massepolymerisation zeigen.<sup>161</sup>

Bei den untersuchten Copolymerisationen kann insbesondere bei höherem Acrylat-Gehalt der Ansatzmischung ein bevorzugter Einbau von Styrol in das Copolymer festgestellt werden.

Das thermische Verhalten der Produkte aus den US-Emulsionspolymerisationen wurde in der DSC untersucht. In Abbildung 4.87 werden die experimentellen Daten mit theoretischen Werten verglichen. Die Berechnungen erfolgten nach der FOX-Gleichung anhand der gemessenen Glasübergangstemperaturen der Homopolymere.

Abb 4.87: Glasübergangstemperaturen der S/Acrylat-Copolymere in Abhängigkeit des Acrylat-Gewichtsanteils. Vergleich der Messwerte mit theoretisch bestimmten Werten nach Fox.



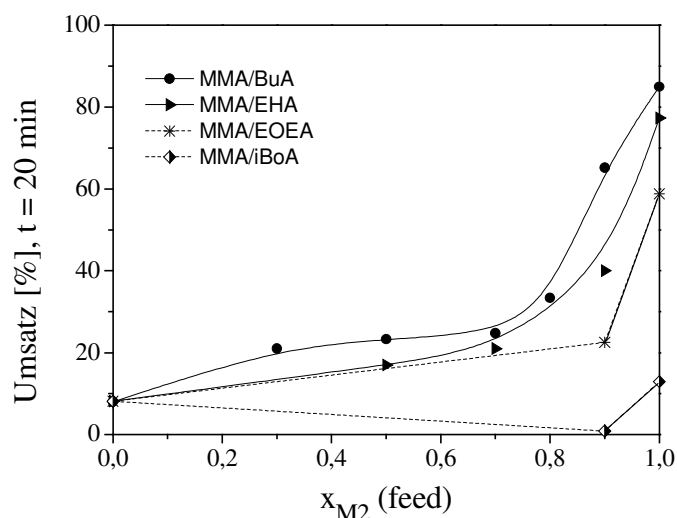
Bei allen Systemen liegen die Messwerte bis zu 10 °C über den berechneten Werten, was auf die hohen molaren Massen zurückgeführt werden kann. Bei Copolymerisationen besteht die Problematik, dass sich die Copolymerzusammensetzung mit dem Umsatz ändert („composition drift“), was sich in dem Auftreten mehrerer  $T_g$ 's äußern kann.<sup>162</sup> Der Sachverhalt, dass hier bei allen Copolymeren nur ein Glasübergang gemessen wird, ist ein Beleg für die Homogenität der mittels US-Emulsionspolymerisation hergestellten Produkte.

#### 4.3.4 Copolymerisationen von MMA mit Acrylaten

Die in Kapitel 4.3.1 diskutierten Eigenschaften von MMA können bei Copolymerisationen mit Ultraschall in Emulsion einen wesentlichen Einfluss haben. Zum einen kann es durch den hohen Dampfdruck zu einer Verringerung der Radikalproduktion kommen, so dass Initiierungsreaktionen und infolgedessen die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit abnehmen. Des Weiteren kann die vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit zur Verringerung der MMA-Konzentration in Micellen und Monomertröpfchen führen, womit sich auch das Monomerverhältnis am Reaktionsort ändert. Dies wirkt sich sowohl auf  $R_p$  als auch auf die Copolymerzusammensetzung aus.

Abbildung 4.88 zeigt die innerhalb von 20 min erzielten Umsatzwerte in Abhängigkeit des Acrylat-Gehalts.

Abb 4.88: Copolymerisationen von MMA mit BuA, EHA, EOEA und iBoA. Umsätze nach 20 min bei US-Emulsionspolymerisationen in Abhängigkeit des Acrylat-Anteils (= M2) im Ansatz (MW 288, 290, 331-335, 338-342).



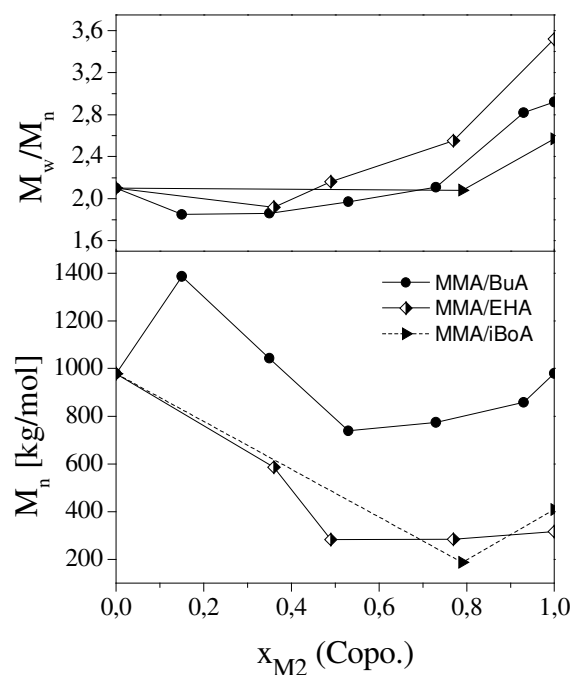
Im Falle der MMA/BuA-Copolymerisation ist zu erkennen, dass erst bei hohen Acrylat-Anteilen im Ansatz ( $> 70$  mol%) eine deutliche Umsatzsteigerung erfolgt. Damit wird bestätigt, dass in diesem System die physikalischen Eigenschaften des Monomers MMA einen signifikanten Effekt auf die Copolymerisation in Emulsion haben.

Auch bei den Copolymerisationen von MMA mit EHA und mit EOEA werden erst bei hohem Acrylat-Gehalt höhere Umsätze erhalten. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Systeme MMA/EOEA und S/EOEA (vgl. Abb. 4.81) nicht voneinander. Ein nachteiliger Einfluss der Monomereigenschaften von MMA ist weder hier erkennbar noch bei den MMA/EHA-Copolymerisationen, die höhere Umsätze liefern als die S/EHA-Copolymerisationen. Dies kann mit der bereits diskutierten Funktion von EHA als Co-Emulgator und dessen Anordnung in den Grenzschichten der Partikel zusammenhängen. In diesen Fällen ist es möglich, dass MMA aus der wässrigen Phase mit den Acrylaten an der Grenzschicht reagiert.

Im Falle der Copolymerisation von MMA mit iBoA ist nur ein geringer Umsatz zu verzeichnen. Dies ist wie bei der Umsetzung von S mit diesem Acrylat auf eine niedrige Kreuzwachstumsgeschwindigkeit und vermehrte Abbrüche zurückzuführen.

Ein Vergleich der Copolymerisationen mit 90 mol% Acrylatanteil im Ansatz zeigt, dass der Umsatz entsprechend der Erwartung in Abhängigkeit von der Homopolymerisationsgeschwindigkeit der Acrylate zunimmt.

Abb 4.89: Zahlenmittlere Molmassen und Polydispersitäten der MMA/Acrylat-Copolymere, hergestellt in US-Emulsionspolymerisation, gemäß Abb. 4.88.



Die Bestimmung der polymercharakteristischen Daten mittels GPC erfolgte unter Verwendung einer PMMA-Kalibrierung (Abbildung 4.89). Die  $M_n$ -Werte der MMA/BuA-Copolymere liegen mit größeren Schwankungen im Bereich der zugehörigen Homopolymere. Die Abbruchhäufigkeit der Homopolymerisation ist vergleichbar mit der Copolymerisation und ähnelt dem Verhalten des S/BuA-Systems (vgl. Abb. 4.e8). Die molaren Massen der MMA/EHA-Copolymere nehmen mit steigendem EHA-Gehalt ab. Dies resultiert aus der Zunahme von Abbruchreaktionen bei Erhöhung des Acrylat-Anteils, ähnlich den S/EHA-Copolymerisationen (vgl. Abb. 4.81). Wie die Produkte der S/iBoA-Copolymerisationen weist auch P(MMA-co-iBoA) eine geringere Molmasse im Vergleich zu den Homopolymeren auf, was hier ebenfalls die Folge stark zunehmender Abbrüche ist.

Bei allen Copolymeren kann mit steigendem Acrylat-Anteil eine Zunahme der Polydispersität als Folge vermehrter Abbruchreaktionen festgestellt werden.

Die Charakterisierung des MMA/EOEA-Copolymers gestaltete sich problematisch. Bei der Vorbereitung zur GPC-Messung löste sich die Probe nicht vollständig in THF. Der nicht lösliche Anteil zeigte bei dem Lösungsversuch das für vernetzte Polymere typische Verhalten (Quellung). Zudem wurde in der Elementaranalyse ein zu geringer Sauerstoffgehalt gemessen, und in der DSC konnte keine  $T_g$  ermittelt werden. Daher können zu dieser Copolymerisation keine weiteren Aussagen getroffen werden.

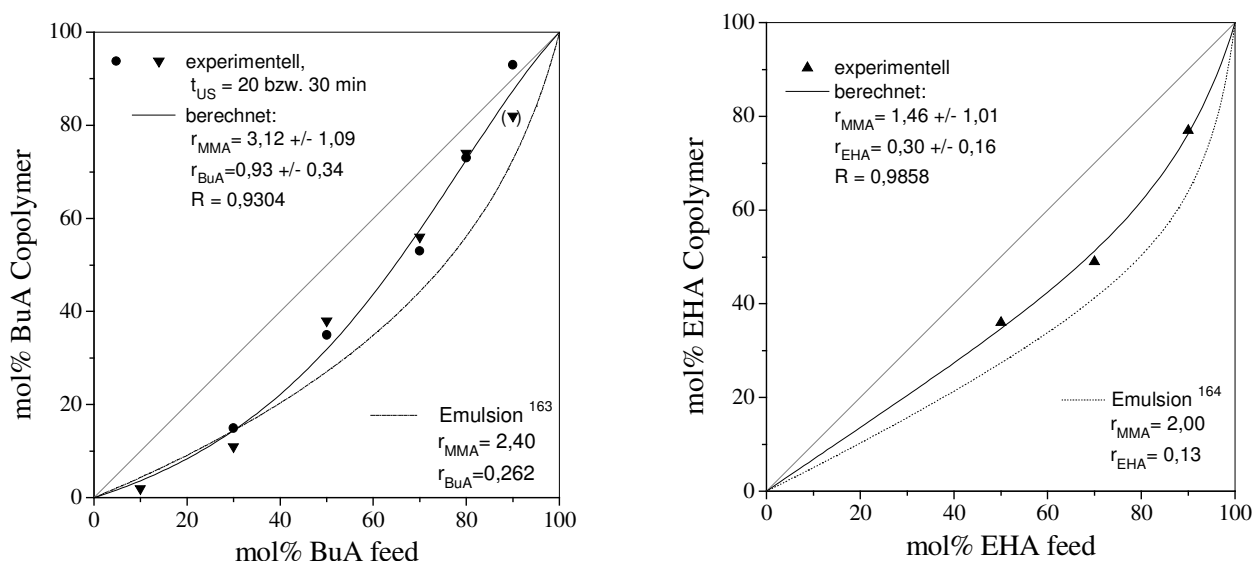


Abb 4.90-91: Copolymerisationsdiagramme für die Umsetzungen von MMA mit den Acrylaten BuA und EHA in US-Emulsionspolymerisationen.

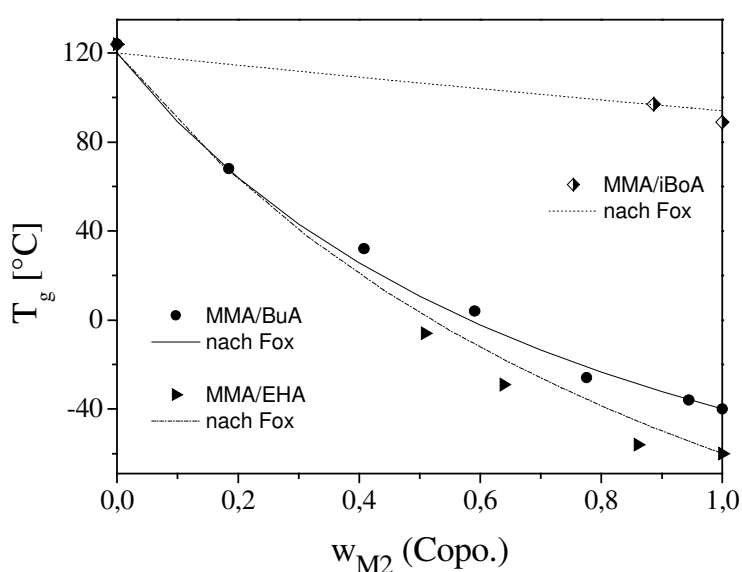
Die Ermittlung der Copolymerisationsparameter der Systeme MMA/BuA und MMA/EHA erfolgte trotz der relativ hohen Umsätze anhand der elementaranalytisch bestimmten Copolymerzusammensetzungen nach der Methode von Kelen-Tüdös (Abbildungen 4.90 und 4.91). Im Falle von MMA/BuA wurden sowohl die nach 20 min erhaltenen Copolymere als auch die 30 min-Produkte zur Berechnung herangezogen. Deren Zusammensetzungen weisen nur geringfügige Abweichungen voneinander auf, mit Ausnahme des 10/90-Copolymerisats nach 30 min. Die Copolymerisationsparameter betragen  $r_{\text{MMA}} = 3,12 \pm 1,09$  und  $r_{\text{BuA}} = 0,93 \pm 0,34$  mit einem Korrelationskoeffizienten von  $R = 0,9304$ . Hingegen wurden von LAURIER et al. für eine konventionelle Emulsionspolymerisation  $r_{\text{MMA}} = 2,40$  und  $r_{\text{BuA}} = 0,26$  ermittelt.<sup>163</sup> Da es hauptsächlich bei hohem BuA-Anteil zu Abweichungen kommt (Abb. 4.90), ist dies vermutlich auf die hohen Umsätze der Proben zurückzuführen. Aufgrund der vergleichsweise hohen Reaktivität von MMA wird dies schnell verbraucht, so dass mit steigendem Umsatz zwangsläufig BuA zunehmend in das Copolymer eingebaut wird und eine annähernd azeotrope Zusammensetzung resultiert. Für das System MMA/EHA werden die Werte mit  $r_{\text{MMA}} = 1,46 \pm 1,01$  und  $r_{\text{EHA}} = 0,30 \pm 0,16$  mit  $R = 0,9858$  bestimmt. Sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Daten aus einer konventionellen Emulsionspolymerisation überein.<sup>164</sup>

In beiden Fällen ist MMA das reaktivere Comonomer und wird bevorzugt in das Copolymer eingebaut. Dies trifft auch auf die MMA/iBoA-Copolymerisation zu, bei

der, ausgehend von der Ansatzzusammensetzung 10/90 mol%, ein Produkt mit einem MMA/iBoA-Verhältnis von 21/79 mol% erhalten wird.

Wie Abbildung 4.92 zeigt, stimmen die gemessenen Glasübergangstemperaturen der MMA/BuA- und MMA/iBoA-Copolymere sehr gut mit den nach FOX berechneten Werten überein, die unter Verwendung der gemessenen  $T_g$ -Werte der Homopolymere ermittelt wurden. Die Abweichungen bei den MMA/EHA-Copolymeren liegen im Bereich der Fehlergrenze.

Abb 4.92: Glasübergangstemperaturen der MMA/Acrylat-Copolymere in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung. Vergleich der experimentellen Daten mit theoretischen Werten, berechnet nach FOX.



Wie bei den S-Copolymeren wird auch bei den MMA-Copolymeren die homogene Zusammensetzung durch eine einzige  $T_g$  bestätigt.

#### 4.3.5 Copolymerisation der Acrylate BuA/iBoA

Das Copolymerisationsverhalten zweier Acrylate wird an dem System BuA/iBoA untersucht. Die Comonomere weisen signifikante Unterschiede in ihren Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten auf (vgl. Abb. 4.76), so dass mit zunehmendem BuA-Anteil im Ansatz eine Umsatzsteigerung erwartet werden kann.

Wie Abbildung 4.93 zeigt, werden ab einem BuA-Gehalt > 50 mol% deutlich höhere Umsätze erzielt. Dieses Verhalten ähnelt dem des MMA/BuA-Systems, bei dem bis 70 mol% BuA ebenfalls stagnierende Umsatzwerte erhalten wurden (vgl. Abb. 4.88). Da hier jedoch beide Monomere nur sehr gering wasserlöslich sind, können die



annähernd konstanten Umsatzwerte bei geringem BuA-Gehalt nicht aus einer verminderten Monomerkonzentration in Micellen und Monomertröpfchen resultieren.

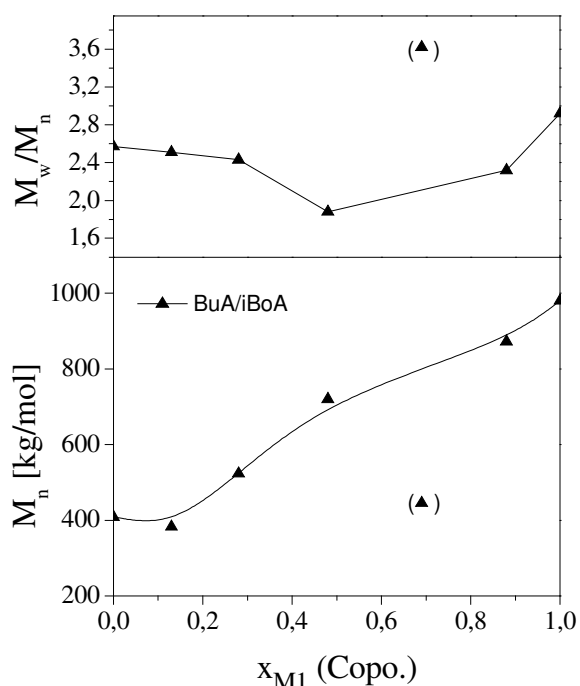
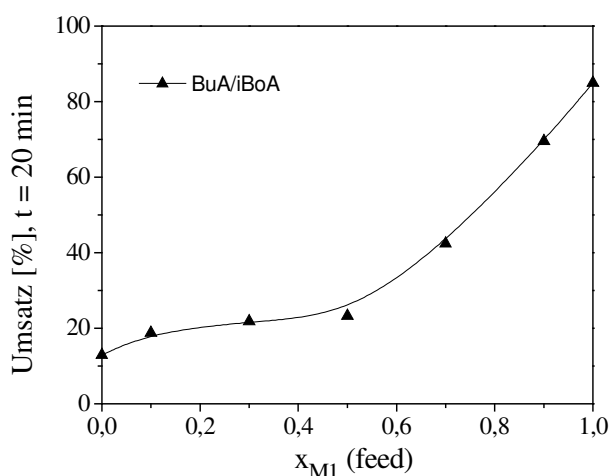
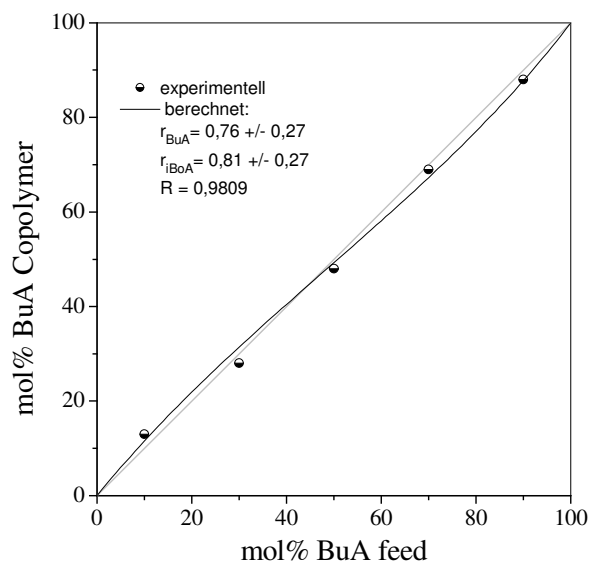


Abb. 4.93-94: Copolymerisationen der Acrylate BuA und iBoA: Umsatz in Abhängigkeit der Monomerzusammensetzung im Ansatz; Molmassen und Polydispersitäten in Abhängigkeit der Copolymerzusammensetzung (MW325, 347, 348, 350, 351).

Die  $M_n$ -Werte der BuA/iBoA-Copolymere nehmen mit steigendem BuA-Gehalt zu, während die  $PD$  etwas kleinere Werte annimmt (Abbildung 4.94). Die eingeklammerten Datenpunkte können als Ausreißer angesehen werden. Das System BuA/iBoA unterscheidet sich sowohl in den Umsätzen als auch in  $M_n$  und  $PD$  deutlich von den S/iBoA- und MMA/iBoA-Copolymerisationen, die bereits bei geringen iBoA-Anteilen durch die starke Zunahme von Abbrüchen beeinflusst werden. In diesem Fall korreliert die Abnahme der Molmasse, d.h. die Zunahme von Abbruchreaktionen, direkt mit der Erhöhung des iBoA-Gehalts. Dies ist vergleichbar mit den Umsetzungen von S/EHA, S/EOEA und MMA/EHA, bei denen mit steigendem Acrylat-Gehalt ein stetiger Anstieg der Abbrüche festgestellt wurde.

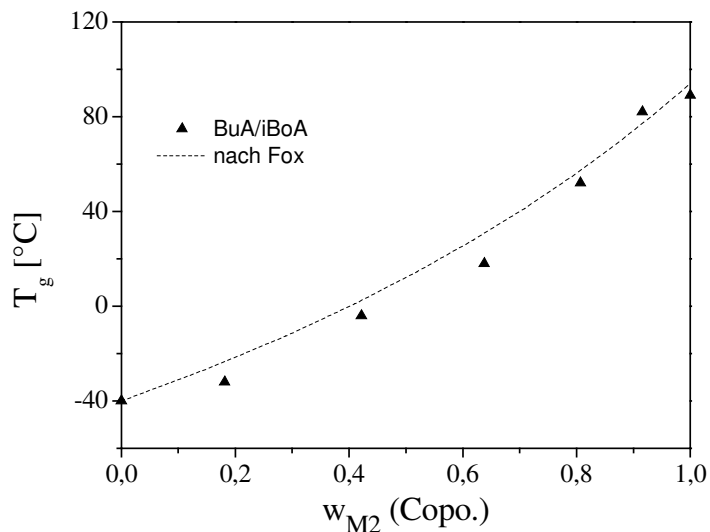
Die Zusammensetzung der BuA/iBoA-Copolymere entspricht nahezu der des Ansatzgemischs (Abbildung 4.95). Die Copolymerisationsparameter wurden mit  $r_{BuA} = 0,81 \pm 0,27$  und  $r_{iBoA} = 0,76 \pm 0,27$  mit einem Korrelationskoeffizienten von  $R = 0,9809$  bestimmt. Aus der Literatur sind keine Werte bekannt.

Abb 4.95: Copolymerisationsdiagramm zur Umsetzung der Acrylate BuA und iBoA in der US-Emulsionspolymerisation.



Ein Vergleich der gemessenen Glasübergangstemperaturen der Copolymere in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung mit den theoretischen  $T_g$ -Werte ist in Abbildung 4.96 dargestellt.

Abb 4.96: Glasübergangstemperaturen der BuA/iBoA-Copolymere in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung. Vergleich der experimentellen Daten mit theoretischen Werten nach FOX.



Die experimentellen und berechneten Werte stimmen gut überein. Auch bei hohen Umsätzen wird nur eine  $T_g$  ermittelt, was auf eine homogene Zusammensetzung der Produkte hinweist.

#### 4.3.6 Vergleich der Copolymerisationsparameter

Die in den vorherigen Abschnitten 4.3.3-4.3.5 ermittelten Copolymerisationsparameter sind in Tabelle 4.28 zusammengefasst und werden den Literaturangaben gegenübergestellt.

Tab. 4.28: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten  $r$ -Werte und Literaturwerten.

System M1/M2	exp. $r$ -Werte		$r$ -Werte, Lit.		
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	
S/BuA	0,90±0,24	0,43±0,18	1,05	0,47	(Susp.) <sup>159</sup>
			0,87	0,19	(Masse) <sup>158</sup>
S/EHA	0,70±0,24	0,39±0,12	0,79±0,04	0,44±0,03	(EP) <sup>160</sup>
S/EOEA	0,90±0,24	0,20±0,07	0,56±0,29	0,54±0,33	(Masse) <sup>161</sup>
			0,71±0,14	0,41±0,12	(Masse) <sup>166</sup>
S/iBoA	0,66±0,28	0,44±0,12	0,53±0,17	0,35±0,15	(Masse) <sup>161</sup>
MMA/BuA	3,12±1,09	0,93±0,34	2,40	0,26	(EP) <sup>163</sup>
MMA/EHA	1,46±1,01	0,30±0,16	2,00	0,13	(EP) <sup>164</sup>
BuA/iBoA	0,76±0,27	0,81±0,27	-	-	

Die experimentellen Werte und die Literaturdaten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Da in den S-Copolymerisationen stets  $r_S > r_{\text{Acrylat}}$  ist, wird S bevorzugt in die Copolymere eingebaut. MMA weist Werte von  $r_{\text{MMA}} > 1 > r_{\text{Acrylat}}$  auf. Dies bedeutet eine Bevorzugung der MMA-Homopolymerisation gegenüber der MMA/Acrylat-Copolymerisation. Im Falle der Copolymerisation zweier Acrylate (BuA/iBoA) sind die  $r$ -Werte vergleichbar. Es ist zu berücksichtigen, dass alle Parameter bei höheren Umsätzen ermittelt wurden.

Bei Copolymerisationen in Emulsion wirkt sich eine stark unterschiedliche Wasserlöslichkeit der Comonomere auf die Copolymerisationsparameter aus, da hierdurch das Comonomerverhältnis am Reaktionsort nicht dem Ansatzverhältnis entspricht. Eine scheinbar geringere Reaktivität des hydrophileren Monomers ist die Folge. Andererseits führt die höhere Wasserlöslichkeit eines Monomers zur homogenen Partikelbildung in der wässrigen Phase.<sup>116</sup> Dies kann eine Erklärung für die hohen  $r$ -Werte von MMA sein, denn es ist wahrscheinlicher, dass im Wasser befindliche MMA-Monomere bzw. MMA-Oligomer-Radikale in diese Partikel eindringen, als dass die wenig wasserlöslichen Acrylate BuA und EHA aus den Monomertröpfchen durch die Wasserphase zu diesen Partikeln diffundieren.

#### 4.3.7 Zusammenfassung

Die durch Ultraschall initiierte Emulsionspolymerisation bietet die Möglichkeit, ohne weiteren Initiator und mit nur wenig Emulgator innerhalb kurzer Zeit hohe Umsätze zu erzielen. Auf diese Weise gelingt es, sowohl Homopolymere als auch Copolymere mit hohen molaren Massen herzustellen.

Die Initiierung kann eindeutig auf die Ultraschall-Einwirkung zurückgeführt werden. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Emulgatorkonzentration, was gegen die sonochemische Bildung von Emulgator-Radikalen spricht. Mit längerer Beschallungsdauer nimmt der Umsatz zu. Die geringere Polydispersität und die höhere Molmasse der Produkte resultieren aus gleichzeitigem Polymerwachstum und -abbau.

Bei Homopolymerisationen von EHA, EOEA und iBoA sowie bei Copolymerisationen mit zunehmendem Anteil dieser Acrylate treten vermehrt Abbruchreaktionen auf, was sich in den niedrigeren Molmassen dieser Produkte äußert.

In Copolymerisationen von S bzw. MMA mit den Acrylaten BuA, EHA und EOEA werden mit zunehmendem Acrylat-Anteil im Ansatz steigende Umsatzwerte erzielt. Mit BuA als Comonomer ist dieser Effekt am stärksten. Eine Ausnahme stellt das System S/EHA dar, bei dem die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei 70 mol% EHA ein Minimum durchläuft. Dies wird möglicherweise dadurch verursacht, dass sich EHA als Co-Emulgator bevorzugt in den Grenzschichten zwischen Micellen bzw. Monomertröpfchen und wässriger Phase aufhält, so dass die reaktiven Zentren der Comonomere voneinander getrennt werden.

Bei Umsetzungen von MMA mit BuA kommt es erst bei hohem Acrylatgehalt zu einer Umsatzsteigerung, was auf den Einfluss der physikalischen Eigenschaften dieses Monomers (Wasserlöslichkeit, Dampfdruck) zurückgeführt werden kann.

Bei Copolymerisationen von S bzw. MMA mit iBoA werden nur geringe Umsatzwerte erhalten. Aufgrund fehlender physikalischer Daten kann die Ursache hierfür nicht genau ermittelt werden.

Bei Copolymerisationen der Acrylate BuA und iBoA führt die Erhöhung des BuA-Anteils im Ansatz zur Umsatzsteigerung.

Die S/Acrylat-Copolymerisationen erfolgen bei höherem Acrylat-Anteil im Ansatz unter bevorzugtem Einbau von S. In die MMA/Acrylat-Copolymere wird MMA stets bevorzugt eingebaut. Die ermittelten Copolymerisationsparameter stimmen mit Literaturangaben überein. Bei der Copolymerisation zweier Acrylate – BuA mit iBoA - entspricht das Einbauverhältnis dem Ansatzverhältnis der Monomere.

Das häufige Problem bei Copolymerisationen, dass sich die Zusammensetzung der Produkte mit dem Umsatz signifikant ändert, so dass diese mehrere Tg's aufweisen, tritt bei der Anwendung von Ultraschall nicht auf. Die Homogenität der Produkte kann durch die Existenz eines einzigen Glasübergangs belegt werden. Dies trifft auch bei den Copolymerisationen zu, bei denen es zu ungleichen Monomerverteilungen kommen kann, d.h. bei den Umsetzungen mit MMA sowie bei den S/EHA-Copolymerisationen.

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten von Ultraschall zur Synthese von Polymeren untersucht. Der sonochemische Polymerabbau in Gegenwart von Nitroxiden, Donor-Acceptor-Copolymerisationen in Lösung unter Einfluss von Ultraschall sowie die Ultraschall initiierte Emulsionspolymerisation waren Gegenstand der Untersuchungen.

Zur Herstellung von Makroinitiatoren wurden PMMA, PBuMA, PVC, P(MMA-*co*-BuA), P(MMA-*co*-EHA) und P(MMA-*co*-AN) in Gegenwart von OH-TEMPO, TEMPO, TIPNO und BIPNO abgebaut. Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ein effizienter Polymerabbau bei Ultraschall-Leistungen von 49 W und 63 W erzielt wird. Der Abbau wurde durch Verwendung von Toluol als Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen von 20-40 °C begünstigt. Bei Verwendung von Edukten mit hoher Molmasse und relativ enger Molmassenverteilung wurde ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht. Der sonochemische Abbau von PMMA und PBuMA in Gegenwart cyclischer und acyclischer Nitroxide führte zu Produkten mit ähnlichen Molmassen und Polydispersitäten. Die nach dem Abbau resultierenden Molmassen der Copolymere waren größer als die der Homopolymere, woraus ein Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf das Abbauverhalten abgeleitet werden konnte.

Bei der Umsetzung der *N*-Oxyl-terminierten Polymere mit Styrol wurden Gemische aus Blockcopolymer und Homopolymer erhalten. Durch Fraktionierung der Polymerisate konnte im Falle der PMMA-Makroinitiatoren der terminierte Anteil mit 70-90 ma.-% nachgewiesen werden. Aus dem Abbau von Polymeren mit größerer Anfangsmolmasse resultierte kein höherer Terminierungsgrad. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass alle für den Abbau verwendeten Polymere einen vergleichbaren Anteil an Polymerketten im Bereich der Abbaugrenze aufwiesen. Berechnungen des terminierten Makroinitiator-Anteils auf Basis der GPC-Doppeldetektion erwiesen sich nur als bedingt geeignet. Aus den Resultaten ließen sich allerdings Unterschiede im Terminierungsgleichgewicht von OH-TEMPO- und TIPNO-terminiertem PMMA ableiten. Es konnte hierbei eine Übereinstimmung mit dem Verhalten von Alkoxyaminen wie PHet-TEMPO und PHet-TIPNO festgestellt werden.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der Einfluss des Nitroxid-Typs auf den Terminierungsgrad gering ist. Einflüsse der unterschiedlichen Nitroxide konnten nur in

der Reaktionskontrolle der Styrolpolymerisation festgestellt werden. Das Terminierungsgleichgewicht von Alkoxyaminen mit cyclischen und acyclischen Nitroxiden konnte hier auf hochmolekulare Makroinitiatoren übertragen werden. Durch eine qualitative Analyse der kinetischen Prozesse konnte gezeigt werden, dass die strukturelle Uneinheitlichkeit der Polymer-*N*-Oxyl-Addukte, die aus der Bildung unterschiedlicher Radikale beim Polymerabbau resultiert, Auswirkungen auf das Terminierungsgleichgewicht und auf die Monomeraddition hat.

Anhand rheologischer Untersuchungen konnte, mit Ausnahme der Umsetzung mit P(MMA-*co*-AN)-OH-TEMPO, für alle Makroinitiator-Polymerisationen die Bildung von Blockcopolymer nachgewiesen werden. In dem Blockcopolymer/Homopolymer-Gemisch äußert sich die durch den Blockcopolymer-Anteil erzielte Verträglichkeitsvermittlung in einer Verschiebung des Speichermoduls  $G'$  und der komplexen Viskosität  $\eta^*$  zu höheren Werten. Eine Abhängigkeit von der Aktivität des Makroinitiators bzw. vom Blockcopolymer-Gehalt wurde nicht festgestellt.

Der Vorteil dieser zweistufigen Blockcopolymersynthese gegenüber Verfahren wie dem sonochemischen Abbau zweier Homopolymere oder der durch einen Polymerabbau ausgelösten Polymerisation besteht darin, dass die Produkte definierte Blöcke und einen hohen Blockcopolymergehalt aufweisen.

Elektronendonator-Acceptor-Copolymerisationen mit Comonomerverhältnissen von 50/50 mol% wurden unter Anwendung von Ultraschall ohne zusätzlichen Initiator im Lösungsmittel Dioxan durchgeführt. Es sollte hierbei geklärt werden, ob ein thermisch initiierendes Monomer für die Reaktion erforderlich ist. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die Initiierung hierbei thermisch erfolgte und in ihrem Mechanismus offenbar nicht durch den Ultraschall beeinflusst wurde. Die Beschallung führte zum unmittelbaren Reaktionsstart und zur Beschleunigung der Polymerisation. Dies wurde auf die effektive Entfernung des Inhibitors Sauerstoff und die höhere Diffusion zurückgeführt. Die Erhöhung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit konnte des Weiteren auf eine erhöhte Radikalkonzentration zurückgeführt werden, die im Verlauf der Reaktion aus dem sonochemischen Abbau von gerade entstandenem Polymer resultiert.

Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten konnten bei Umsetzungen von Styrol mit Säureanhydriden und substituierten Maleimiden ermittelt werden. Die geringen Umsätze bei den Reaktionen von Acenaphthylen mit *N*-Phenylmaleimid sowie das

Ausbleiben der Reaktion von Styrol mit Citraconsäureanhydrid konnten sterischen Effekten zugeschrieben werden.

Verglichen mit Produkten aus thermischen Copolymerisationen ohne Beschallung, wurden beim Einsatz von Ultraschall Copolymere mit kleineren Molmassen und höheren Polydispersitäten erhalten. Der sonochemische Polymerabbau und der Temperaturanstieg im Verlauf der Reaktion waren die Ursachen. Aus Copolymerisationen mit Styrol wurden alternierend aufgebaute Copolymere erhalten, mit Acenaphthylen hingegen statistische Copolymere.

Die durch Ultraschall initiierte Emulsionspolymerisation wurde erfolgreich zur Homopolymerisation und zur Copolymerisation von Styrol bzw. MMA mit verschiedenen Acrylaten durchgeführt. Die Reaktionen erfolgten bei 80 °C mit einer geringen Emulgatormenge und ohne zusätzlichen Initiator. Die Initiierung konnte eindeutig auf die Ultraschall-Einwirkung zurückgeführt werden. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit war unabhängig von der Emulgatorkonzentration, was gegen die sonochemische Bildung von Emulgator-Radikalen spricht.

In Homopolymerisationen von BuA, EHA und EOEA wurden nach 20 min Umsätze zwischen 60-83 % erzielt, während die Umsätze von iBoA, Styrol und MMA mit 8-13 % vergleichsweise gering waren.

Bei den Copolymerisationen von S bzw. MMA mit den Acrylaten BuA, EHA und EOEA führte ein zunehmender Acrylat-Anteil im Ansatz zu steigenden Umsatzwerten. Mit BuA als Comonomer war dieser Effekt am stärksten. Sowohl bei den Homopolymerisationen von EHA, EOEA und iBoA als auch bei Copolymerisationen traten mit zunehmendem Anteil dieser Acrylate vermehrt Abbruchreaktionen auf.

Es konnte festgestellt werden, dass sich die physikalischen Eigenschaften der Monomere auf das Copolymerisationsverhalten auswirken. Einen erheblichen Einfluss hatte dabei die Wasserlöslichkeit, die bestimmend für den bevorzugten Aufenthaltsort des jeweiligen Monomers ist. Die aus den Versuchen ermittelten Copolymerisationsparameter stimmten mit Literaturangaben überein. Die Homogenität der Produkte konnte durch die Existenz eines einzigen Glasübergangs belegt werden.



## 6 Literaturverzeichnis

- 1 Kenneth S. Suslick, *Spektrum d. Wissenschaft*, (1989), 60
- 2 J. P. Lorimer, T. J. Mason, *Applied Sonochemistry*, (2002), Wiley-VCH
- 3 G. Schmid, *Phys. Z.*, 41 (1940), 326
- 4 G. Schmid, O. Rommel, *Zeitschr. f. phys. Chem. (A)*, 18, 5 (1939), 97
- 5 H. H. Jellinek, G. White, *J. Poly. Sci.*, 7 (1951), 21
- 6 H. H. Jellinek, G. White, *J. Poly. Sci.*, 7 (1951), 33
- 7 M. S. Doulah, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22 (1978), 1735
- 8 H. W. Melville, A. J. R. Murray, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 46 (1950), 996
- 9 P. A. R. Glynn, B. M. E. Van der Hoff, P. M. Reilly, *J. Macromol. Sci.*, A6 (1972), 1653
- 10 A. Henglein, *Makromol. Chem.*, 15 (1955), 188
- 11 A. Henglein, *Z. Naturforschg.*, 10b (1955), 616
- 12 M. Tabata, J. Sohma, *Eur. Poly. J.*, 16 (1980), 589
- 13 H. Catalgil-Giz, A. Öncül-Koc, *Polymer Bulletin*, 43 (1999), 215
- 14 A. Henglein, *Makromol. Chem.*, 14 (1954), 15
- 15 P. Kruus, T. J. Patraboy, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985), 3379
- 16 S. T. Orszulik, *Polymer*, 34 (1993), 1320
- 17 K. Böhme, *Diplomarbeit* (1999), TU Clausthal
- 18 A. Henglein, *Makromol. Chem.*, 15 (1955), 37
- 19 S. L. Malhorta, J. M. Gautier, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A18,5 (1982), 783
- 20 S. L. Malhorta, *J. Macromol. Sci.*, A18,5 (1982), 1055
- 21 K. F. O'Driscoll, A. U. Sridharan, *Appl. Polym. Symp.*, 26 (1975), 135
- 22 H. Fujiwara, K. Kimura, H. Mori, K. Goto, *Polym. J.*, 13 (1981), 927
- 23 H. Fujiwara, T. Kimura, M. Segi, T. Nakatuka, H. Nakamura, *Polym. Bull.*, 28 (1992), 189
- 24 H. Fujiwara, T. Kikyu, H. Nanbu, T. Honda, *Polym. Bull.*, 33 (1994), 317
- 25 H. Fujiwara, Y. Minamoto, *Polym. Bull.*, 45 (2000), 137
- 26 H. Catalgil-Giz, A. Öncül-Koc, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, (2000), 1950
- 27 G. Schmidt-Naake, M. Drache, M. Weber, *Macromol. Chem. Phys.*, 203 (2002), 2232
- 28 M. Weber, *Diplomarbeit* (2001), TU Clausthal
- 29 J. Shen, Z. Liu, D. Yan, *Makromol. Chem. - Rapid Commun.*, 9 (1988), 27
- 30 F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968), 1289

- 31 P. Wittmer, *Vorlesungsskript Copolymerisation* (1990), BASF Ludwigshafen
- 32 H. G. Elias, *Makromoleküle Bd. 1* (6. Auflage), Wiley-VCH
- 33 J. N. Atherton, A. M. North, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1962), 2049
- 34 J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 28 (1995), 7572
- 35 J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 28 (1995), 7901
- 36 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, 28 (1995), 1721
- 37 J.-S. Wang, D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 73 (1995), 2416
- 38 D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Polym. Preprints*, 37 (1996), 569
- 39 D. M. Haddleton, M. C. Crossman, K. H. Hunt, C. Topping, C. Waterson, K. G. Suddaby, *Macromolecules*, 30 (1997), 3992
- 40 M. J. Ziegler, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 34 (2001), 415
- 41 Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 31 (1998), 5582
- 42 H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 31 (1998), 6756
- 43 A. Kajiwar, K. Matyjaszewski, M. Kamachi, *Macromolecules*, 31 (1998), 5695
- 44 K. A. Davis, H. J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 32 (1999), 1767
- 45 S. C. Farmer, T. E. Patten, *J. Polym. Sci. Part A*, 40 (2002), 555
- 46 J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Mejs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, 31 (1998), 5559
- 47 B. Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, 32 (1999), 2071
- 48 M. J. Monteiro, J. Sjöberg, J. Van der Vlist, C. M. Gottgens, *J. Polym. Sci. Part A*, 38 (2000), 4206
- 49 S.-H. Qin, K.-Y. Qiu, *Polymer*, 42 (2001), 3033
- 50 M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, 26 (1993), 2978
- 51 C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules*, 29 (1996), 5245
- 52 J. Dao, D. Benoit, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci. Part A*, 36 (1998), 2161
- 53 C. J. Hawker, E. Elce, J. Dao, W. Volksen, T. P. Russel, G. G. Barclay, *Macromolecules*, 29 (1996), 2686

- 54 T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, Y. Tsuji, T. Miyamoto, Y. Shimizu, *Macromolecules*, 29 (1996), 3050
- 55 G. G. Barclay, M. King, A. Orellana, P. R. L. Malenfant, R. Sinta, E. Malmstrom, H. Ito, C. J. Hawker, *ACS Symposium Ser.*, 706 (1998), 144
- 56 D. Benoit, C. J. Hawker, E. E. Huang, Z. Lin, T. P. Russel, *Macromolecules*, 33 (2000), 1505
- 57 G. Schmidt-Naake, S. Butz, H. Baethge, C.-H. Han, *Angew. Makromol. Chem.*, 267 (1999), 52
- 58 G. Schmidt-Naake, S. Butz, H. Baethge, *Angew. Makromol. Chem.*, 270 (1999), 42
- 59 G. Schmidt-Naake, S. Butz, H. Baethge, *Macromol. Chem. Phys.*, 201 (2000), 2143
- 60 G. Schmidt-Naake, S. Butz, J. Hillermann, J. Kressler, R. Thomann, B. Heck, B. Stuhn, *Acta Polym.*, 49 (1998), 693
- 61 G. Schmidt-Naake, M. Baumann, *Macromol. Chem. Phys.*, 201 (2000), 2751
- 62 G. Schmidt-Naake, M. Baumann, *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (2001), 2727
- 63 G. Schmidt-Naake, C. Taube, *Chem. Ing. Tech.*, 73 (2001), 241
- 64 D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999), 3904
- 65 D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000), 5929
- 66 D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R. M. Waymouth, C. J. Hawker, *Macromolecules*, 33 (2000), 363
- 67 A. Studer, K. Harms, C. Knoop, C. Müller, T. Schulte, *Macromolecules*, 37 (2004), 27
- 68 N. R. Cameron, A. J. Reid, *Macromolecules*, 35 (2002), 9890
- 69 D. Benoit, S. Grimaldi, J.-P. Finet, P. Tordo, M. Fontanille, Y. Gnanou, *Polym. Prepr.*, 38 (1997), 729
- 70 Y. K. Chong, F. Ercole, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, A. G. Anderson, *Macromolecules*, 32 (1999), 6895
- 71 Y. Miura, N. Nakamura, I. Taniguchi, *Macromolecules*, 34 (2001), 447
- 72 E. Drockenmuller, J.-M. Catala, *Macromolecules*, 35 (2002), 2461
- 73 S. Grimaldi, J.-P. Finet, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, Y. Gnanou, M. Fontanille, P. Nicol, J. F. Pierson, *Polym. Prepr.*, 38 (1997), 651

- 74 S. Grimaldi, J.-P. Finet, F. Le Moigne, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, M. Fontanille, Y. Gnanou, *Macromolecules*, 33 (2000), 1141
- 75 T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Macromol. Rapid Commun.*, 21 (2000), 151
- 76 D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 29 (1996), 7661
- 77 L. Michalak, E. Malmström, W. Devonport, M. Mate, C. J. Hawker, *Polym. Prepr.*, 38 (1997), 727
- 78 J. M. Catala, F. Bubel, S. O. Hammouch, *Macromolecules*, 28 (1995), 8441
- 79 H. Fischer, *J. Polym. Sci. Part A*, 37 (1999), 1885
- 80 D. Greszta, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Part A*, 35 (1997), 1857
- 81 C. Burguiere, M. A. Dourges, B. Charleux, J. P. Vairon, *Macromolecules*, 32 (1999), 3883
- 82 A. A. Gridnev, *Macromolecules*, 30 (1997), 7651
- 83 M. Steenbock, M. Klapper, K. Muellen, N. Pinhal, M. Hubrich, *Acta Polym.*, 47 (1996), 276
- 84 C. Detrembleur, M. Claes, R. Jerome, *ACS Symposium Series*, 854 (2003), 496
- 85 S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromolecules*, 33 (2000), 4403
- 86 H. Saechtling, *Kunststoff Taschenbuch*, 25. Ausgabe (1992), Carl Hanser Verlag
- 87 M. Baumert, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, 18 (1997), 787
- 88 G. Schmidt-Naake, S. Butz, *Macromol. Rapid Commun.*, 17 (1996), 661
- 89 M. Lettau, *Dissertation* (2001), TU Clausthal
- 90 C. Taube, M. Fernandez-Garcia, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.*, 203 (2002), 2665
- 91 M. Fernandez-Garcia, R. Cuervo-Rodriguez, E. L. Madruga, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, (2001), 14
- 92 M. Bothe, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.*, 205 (2004), 208
- 93 S. Robin, O. Guerret, J.-L. Couturier, R. Pirri, Y. Gnanou, *Macromolecules*, 35 (2002), 3844
- 94 M. Rätzsch, V. Steinert, *Makromol. Chem.*, 185 (1984) 2411
- 95 M. Rätzsch, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A24(5) (1987) 517
- 96 M. Rätzsch, M. Arnold, V. Steinert, *Acta Polym.*, 36 (1985), 8
- 97 M. Rätzsch, M. Arnold, R. Hoyer, *Plaste u. Kautschuk*, 24 (1977), 731
- 98 J. A. Seiner, M. Litt, *Macromolecules*, 4 (1971), 308
- 99 T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Macromolecules*, 1 (1968), 482
- 100 E. Tsuchida, T. Tomono, H. Sano, *Makromol. Chem.*, 151 (1972), 245

- 101 Y. Shiota, M. Yoshimura, A. Matsumoto, H. Mikawa, *Macromolecules*, 7 (1974), 4
- 102 G. R. Shan, Z. M. Huang, Z. X. Wenig, Z. R. Pan, *Macromolecules*, 30 (1997), 1279
- 103 P. G. Brown, K. Fujimori, *J. Polym. Sci. Part A*, 32 (1994), 2971
- 104 H. K. Hall, A. B. Padias, *J. Polym. Sci. Part A*, 39 (2001), 2069
- 105 H. Schmidt, G. Schmidt-Naake, W. Berger, *Makromol. Chem.*, 191 (1990), 2957
- 106 T. Sato, M. Abe, T. Otsu, *Makromol. Chem.*, 178 (1977), 1061
- 107 J.-Z. Yang, T. Otsu, *Macromolecules*, 25 (1992), 102
- 108 K. Nagai, H. Yonezawa, *J. Polym. Sci. - Polym. Lett. Ed.*, 21 (1983), 115
- 109 A. A. Mohamed, F. H. Jebrael, M. Z. Elsabee, *Macromolecules*, 19 (1986), 32
- 110 Z. Florjaczek, W. Krawiec, *Makromol. Chem.*, 190 (1989), 2141
- 111 G. Schmidt-Naake, M. Drache, K. Leonhardt, *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (1998), 353
- 112 S. Iwatsuki, M. Kubo, M. Wakita, Y. Matsui, H. Kanoh, *Macromolecules*, 24 (1991), 5009
- 113 Z. Janovic, T.T. Matusinovic, F. Ranogajec, *J. Macromol. Sci.*, 29 (1992), 801
- 114 W. Harkins, *J. Polym. Sci.*, 5 (1949), 217
- 115 W. V. Smith, R. W. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948), 592
- 116 J. Ugelstad, F. K. Hansen, *Rubber Chem. Technol.*, 49 (1976), 539
- 117 P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, 17 (1984), 2520
- 118 Y. Dong, D. C. Sundberg, *Macromolecules*, 35 (2002), 8185
- 119 Y. T. Choi, M. S. El-Aasser, E. D. Sudol, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. - Polym. Chem. Ed.*, 23 (1985), 2973
- 120 K. Landfester, *Adv. Mater.*, 13 (2001), 765
- 121 S. Biggs, F. Grieser, *Macromolecules*, 28 (1995), 4877
- 122 H. C. J. Chou, J. O. Stoffer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, (1999), 797
- 123 H. C. J. Chou, J. O. Stoffer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, (1999), 827
- 124 Y.B. Liu, H.C. Chou, J.O. Stoffer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, (1994), 247
- 125 S. K. Ooi, S. Biggs, *Ultrasonics Sonochem.*, 7 (2000), 125
- 126 H. Xia, Q. Wang, Y. Liao, X. Xu, S. M. Baxter, R. V. Slone, S. Wu, G. Swift, D. G. Westmoreland, *Ultrasonics Sonochem.*, 9 (2002), 151
- 127 Y. Liao, Q. Wang, H. Xia, X. Xu, S. M. Baxter, R. V. Slone, S. Wu, G. Swift, D. G. Westmoreland, *J. Polym. Sci. A – Polym. Chem.*, 39 (2001), 3356

- 128 H. M. Cheung, K. Gaddam, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76 (2000), 101
- 129 M. Bradley, *Aust. J. Chem.*, 54 (2001), 541
- 130 H. Huang, H. Zhang, J. Li, S. Cheng, F. Hu, B. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68 (1998), 2029
- 131 H. Xia, C. Zhang, Q. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80 (2001), 1130
- 132 Q. Wang, H. Xia, C. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80 (2001), 1478
- 133 C. Horst, *Dissertation* (1997), TU Clausthal
- 134 A. Frendel, M. Drache, G. Janke, G. Schmidt-Naake, *Chem. Ing. Tech.*, 72 (2000), 391
- 135 A. Frendel, G. Schmidt-Naake, *Chem. Ing. Tech.*, 72 (2000), 1204
- 136 D. J. Donaldson, M. D. Farrington, P. Kruus, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979), 3130
- 137 C. Taube, *Diplomarbeit* (1998), TU Clausthal
- 138 M. Drache, A. Koch, G. Schmidt-Naake, *Angew. Makromol. Chem.*, 265 (1999), 47
- 139 L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology*, (1989), C. Hanser Verlag
- 140 C. Weis, J. Leukel, K. Borkenstein, D. Maier, W. Gronski, C. Friedrich, J. Honerkamp, *Polym. Bull.*, 40 (1998), 235
- 141 R. E. Riemann, H. J. Cantow, C. Friedrich, *Macromolecules*, 30 (1997), 5476
- 142 M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, (1991), VDI Verlag
- 143 K. Böhme, *Arbeitsbericht* (2000), TU Clausthal
- 144 T. Otsu, A. Matsumoto, K. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45 (1992), 1889
- 145 J. I. Jones, *J. Appl. Chem.*, 1 (1951), 568
- 146 J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3. Aufl. (1989), John Wiley & Sons
- 147 J.-Z. Yang, T. Otsu, *Macromolecules*, 25 (1992) 102
- 148 I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, (1990), VCH Verlag
- 149 J. Ballesteros, G. J. Howard, L. Teasdale, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A11(1) (1977), 29-37
- 150 S. Iwatsuki, M. Kubo, H. Iwayama, *Macromolecules*, 26 (1993), 7309
- 151 S. Iwatsuki, M. Kubo, M. Wakita, Y. Matsui, H. Kanoh, *Macromolecules*, 24 (1991), 5009

- 152 B. Kressler, *Dissertation* (1992), TU Dresden
- 153 B. Friedrichs, *Diplomarbeit* (2004), TU Clausthal
- 154 A. M. Van Herk, *Macromol. Theory Simul.*, 9, (2000), 433
- 155 C. Plessis, G. Arzamendi, J.M. Alberdi, M. Agnely, J.R. Leiza, J.M. Asua, *Macromolecules*, 34, (2001), 6138
- 156 GESTIS-Stoffdatenbank, Berufsgenossenschaftl. Inst. für Arbeitsschutz (BIA)
- 157 I. Capek, V. Juranicova, J. Barton, *Polym. Int.*, 43 (1997), 1
- 158 M. A. Dube, A. Penlidis, K. F. O'Driscoll, *Can. J. Chem. Eng.*, 68 (1990), 974
- 159 C. Taube, *Dissertation* (2001), TU Clausthal
- 160 E.G. Chatzi, O. Kammona, A. Kentepozidou, C. Kiparissides, *Macromol. Chem. Phys.*, 198 (1997), 2409
- 161 M. Appelt, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.*, 205 (2004), 637
- 162 9th Condensed Course on Emulsion Polymerization (2003), TU Eindhoven
- 163 G. C. Laurier, K. F. O'Driscoll, P. M. J. Reilly, *Polym. Sci. Polym. - Chem. Ed.*, 72 (1985), 17-26
- 164 A. Aymonier, E. Papon, J.-J. Villenave, Ph. Tordjeman, R. Pirri, P. Gerard, *Chem. Mater.*, 13 (2001), 2562
- 165 N.K. Pokhriyal, P.G. Sanghvi, D.O. Shah, S. Devi, *Langmuir*, 16 (2000), 5864
- 166 K. Mandel, *Dissertation* (2005), TU Clausthal
- 167 M. Drache, Publikation in Vorbereitung

## 7 Anhang

### Kapitel 4.1.2: Ultraschall induzierter Polymerabbau in Gegenwart von Nitroxiden zur Herstellung von Makroinitiatoren

[Polymer] = 50 g/L, [N-Oxyl] = 5 g/L, Lösungsmittel: Toluol

#### Abbau von PMMA

MW123: PMMA 2, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63$  W,  $T = 40$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	343000	950300	2,77			
1	10	173000	307600	1,78	1	0,000143	
2	20	135400	217000	1,60	1,5	0,000224	
3	30	93400	163400	1,75	2,7	0,000390	
4	45	82400	126700	1,54	3,2	0,000461	
5	60	71700	105000	1,46	3,8	0,000552	
6	120	47900	64500	1,34	6,2	0,000898	
7	180	37200	48800	1,31	8,2	0,001200	91

MW 131: PMMA 3, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63$  W,  $T = 40$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	1500000					
1	15	209400	355100	1,70	6,2	0,000205	
2	30	123900	209900	1,69	11,1	0,000370	
3	45	92200	152000	1,65	15,3	0,000509	
4	60	79400	120600	1,52	17,9	0,000596	
5	90	60400	87200	1,44	23,8	0,000794	
6	180	40300	52700	1,31	36,2	0,001210	86

MW 134, V1: PMMA 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63$  W,  $T = 40$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	196900	455600	2,31			
1	10	115900	211400	1,82	0,7	0,000177	
2	20	100800	166600	1,65	1,0	0,000242	
3	30	86200	137900	1,6	1,3	0,000326	
4	45	72800	110500	1,52	1,7	0,000433	
5	60	63300	93100	1,47	2,1	0,000536	
6	120	44600	60700	1,36	3,4	0,000867	
7	180	35900	47300	1,32	4,5	0,001140	> 100



MW 97: PMMA 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 49 \text{ W}$ ,  $T = 30 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	196900	455600	2,31			
1	10	142900	247800	1,73	0,4	0,000096	
2	20	113900	192000	1,69	0,7	0,000185	
3	30	97800	161100	1,65	1,0	0,000257	
4	45	86200	129000	1,50	1,3	0,000326	
5	60	74800	108100	1,45	1,6	0,000415	
6	120	51700	69500	1,34	2,8	0,000713	
7	180	39300	52300	1,33	4,5	0,001150	84

MW 111: PMMA 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 45 \text{ W}$ ,  $T = 10 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	196900	455600	2,31			
1	10	162300	327900	2,02	0,2	0,000054	
2	20	123900	246000	1,98	0,6	0,000150	
3	30	107100	201900	1,89	0,8	0,000213	
4	45	92700	160000	1,73	1,1	0,000285	
5	60	84500	134600	1,59	1,3	0,000338	
6	120	59300	85700	1,45	2,3	0,000589	
7	180	46600	65200	1,40	3,2	0,000819	82

MW 158: PMMA 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 35 \text{ W}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	196900	455600	2,31			
1	15	133700	247700	1,85	0,5	0,000120	
2	30	108300	184500	1,70	0,8	0,000208	
3	60	83900	128200	1,53	1,3	0,000342	
4	120	59500	82800	1,39	2,3	0,000586	
5	180	48000	63900	1,33	3,1	0,000788	77

MW 159: PMMA 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 27 \text{ W}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	196900	455600	2,31			
1	15	142900	250300	2,11	0,4	0,000096	
2	30	143300	301000	1,75	0,4	0,000095	
3	60	124000	196100	1,58	0,6	0,000149	
4	120	94600	141900	1,5	1,1	0,000275	
5	180	79500	115200	1,45	1,5	0,000375	58

MW V2: PMMA 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 9 \text{ W}$ ,  $T = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	
0	0	196900	455600	2,31			
1	10	150700	349400	2,32	0,3	0,000078	
2	20	135500	310400	2,29	0,5	0,000115	
3	32	141200	280700	1,99	0,4	0,000100	
4	45	137400	251200	1,83	0,4	0,000110	
5	63	134700	223900	1,66	0,5	0,000117	
6	120	112900	171900	1,52	0,7	0,000189	
7	180	101200	144300	1,43	0,9	0,000240	

MW 93: PMMA 1, OH-TEMPO, Toluol + 5 Vol.-% DEE,  $P_{US} = 49 \text{ W}$ ,  $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	
0	0	196900	455600	2,31			
1	10	161000	297700	1,85	0,3	0,000078	
2	20	138800	227500	1,64	0,5	0,000115	
3	30	118300	188100	1,59	0,4	0,000100	
4	45	102400	152000	1,48	0,4	0,000110	
5	60	88000	128800	1,46	0,5	0,000117	
6	120	62800	84800	1,35	0,7	0,000189	
7	180	50400	66200	1,31	0,9	0,000240	

MW 161: PMMA 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	
0	0	196900	455600	2,31	
1	15	141400	260400	1,84	
2	30	114500	196300	1,71	
3	60	86800	140600	1,62	
4	120	60700	93400	1,54	
5	180	58100	76100	1,31	

MW 192: PMMA 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 49 \text{ W}$ ,  $T = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	
0	0	196900	455600	2,31	
1	10	160700	326500	2,03	
2	30	119100	213100	1,79	
3	60	80600	143900	1,78	
4	120	62200	89900	1,45	
5	180	47700	67200	1,41	

MW 138: PMMA 1, TEMPO,  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	196900	455600	2,31			
1	180	38500	52200	1,35	4,5	0,001388	84

MW 214: PMMA 1, TIPNO,  $P_{US} = 49$  W,  $T = 20$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	196900	455600	2,31			
1	180	42800	61200	1,43	3,6	0,000914	72

MW 236: PMMA 1, BIPNO,  $P_{US} = 49$  W,  $T = 20$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	196900	455600	2,31			
1	10	35900	47700	1,32	4,2	0,001076	77

MW 182: PMMA 1 (10 g/L), Jod (0,1 g/L),  $P_{US} = 63$  W,  $T = 40$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$x_t$ [mol/L]	Abs. (498 nm)	V
0	0	196900	455600	2,31		0,437	
1	10	86600	129000	1,49	0,000065	0,399	0,56
2	30	57400	77000	1,34	0,000123	0,370	0,52
3	60	46800	58600	1,25	0,000,163	0,344	0,54
4	90	40100	49800	1,24	0,000199	0,326	0,53
5	150	35000	41900	1,20	0,000235	0,300	0,55
6	180	33100	39500	1,19	0,000251	0,294	0,54

MW 189: PMMA 3 (10 g/L), Jod (0,3 g/L),  $P_{US} = 63$  W,  $T = 40$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$x_t$ [mol/L]	Abs. (498 nm)	V
0	0	1500000				1,308	
1	10	92800	149400	1,61	0,000101	1,260	0,45
2	30	59700	79900	1,34	0,000161	1,216	0,54
3	60	46800	58800	1,26	0,000207	1,185	0,57
4	90	40800	50200	1,23	0,000238	1,174	0,53
5	150	34700	41700	1,20	0,000282	1,140	0,57
6	180	34000	40200	1,18	0,00287	1,161	0,49

MW 210: PMMA 1 (10 g/L), Jod (0,1 g/L),  $P_{US} = 49$  W,  $T = 20$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$x_t$ [mol/L]	Abs. (498 nm)	V
0	0	196900	455600	2,31		0,497	
1	10	91300	175400	1,92	0,000059	0,465	0,52
2	30	63500	102800	1,62	0,000107	0,432	0,58
3	60	48800	73800	1,51	0,000154	0,404	0,57
4	120	37600	54500	1,45	0,000215	0,356	0,62
5	180	34100	47600	1,40	0,000242	0,333	0,64

MW 196: PMMA 1,  $P_{US} = 49$  W,  $T = 20$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	
0	0	196900	455600	2,31	
1	10	155800	310900	2,00	
2	30	99300	188800	1,90	
3	60	78400	129300	1,65	
4	120	56500	83900	1,48	
5	180	42400	58500	1,38	

## Abbau von PBuMA

MW 116: PBuMA 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	231400	412400	1,78			
1	10	149500	242400	1,62	0,5	0,000118	
2	20	114300	184300	1,61	1,0	0,000221	
3	30	93300	146700	1,57	1,5	0,000320	
4	45	76900	114900	1,49	2,0	0,000434	
5	60	58600	86800	1,48	2,9	0,000637	
6	120	47800	63400	1,33	3,8	0,000830	
7	180	37800	49000	1,30	5,1	0,001107	86

MW 117: PBuMA 2, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	535300	1020000	1,91			
1	10	220800	418200	1,89	1,4	0,000133	
2	20	161000	284700	1,77	2,3	0,000217	
3	30	115100	200200	1,74	3,7	0,000341	
4	45	87400	138800	1,59	5,1	0,000479	
5	60	76900	113600	1,48	6,0	0,000557	
6	120	47800	65700	1,37	10,2	0,000953	
7	180	39500	51600	1,31	12,6	0,001172	96

MW 118: PBuMA 3, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	847200	1510000	1,78			
1	10	274900	536300	1,95	2,1	0,000123	
2	20	176600	317000	1,80	3,8	0,000224	
3	30	122400	216600	1,77	5,9	0,000349	
4	45	96900	151800	1,57	7,7	0,000457	
5	60	77400	117500	1,52	9,9	0,000587	
6	120	44700	62700	1,40	18,0	0,001060	
7	180	36300	49400	1,36	22,3	0,001318	99

MW 218: PBuMA 2, TIPNO,  $P_{US} = 49 \text{ W}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	535300	1020000	1,91			
1	180	43100	64200	1,49	11	0,001067	94

MW 235: PBuMA 2, BIPNO,  $P_{US} = 49 \text{ W}$ ,  $T = 30 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	535300	1020000	1,91			
1	180	35200	56100	1,59	14	0,001327	94

MW 238: PBuMA 2, TIPNO,  $P_{US} = 35 \text{ W}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	535300	1020000	1,91			
1	180	40800	65300	1,60	12	0,001132	91

MW 247: PBuMA 2 (10 g/L), Jod (0,1 g/L),  $P_{US} = 49 \text{ W}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$x_t$ [mol/L]	Abs. (498 nm)	V
0	0	535300	1020000	1,91		0,42	
1	10	101200	194800	1,93	0,000080	0,373	0,56
2	30	60800	96500	1,59	0,000146	0,338	0,53
3	60	45800	68500	1,49	0,000200	0,306	0,54
4	120	35700	50800	1,42	0,000261	0,27	0,54
5	180	32100	44000	1,37	0,000293	0,251	0,55

## Abbau von P(MMA-co-BuA)

MW 119: P(MMA-co-BuA) 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	156900	265200	1,69			
1	10	115100	170700	1,48	0,4	0,000116	
2	20	107900	153300	1,42	0,5	0,000145	
3	30	102500	140200	1,37	0,5	0,000169	
4	45	91800	123600	1,35	0,7	0,000226	
5	60	87500	114200	1,30	0,8	0,000253	
6	120	70000	86800	1,24	1,2	0,000396	
7	180	66800	78600	1,18	1,3	0,000430	64

MW 120: P(MMA-co-BuA) 2, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	307600	503400	1,64			
1	10	222200	340200	1,53	0,4	0,000062	
2	31	157500	231500	1,47	1,0	0,000155	
3	45	130000	186600	1,43	1,4	0,000222	
4	60	111400	158200	1,42	1,8	0,000286	
5	120	76900	99600	1,29	3,0	0,0004876	
6	180	74100	87100	1,17	3,2	0,000512	85

MW 363: P(MMA-co-BuA) 2 (10 g/L), Jod (1 g/L),  $P_{US} = 63 \text{ W}$ ,  $T = 30 \text{ °C}$ 

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$x_t$ [mol/L]	Abs. (498 nm)	V
0	0	307600	503400	1,64		0,417	
2	30	89200			0,000071	0,380	0,49
3	60	72100			0,00098	0,366	0,49
4	90	54100			0,000144	0,347	0,46
5	180	46200			0,000176	0,328	0,48

Abbau von P(MMA-*co*-EHA)MW 121: P(MMA-*co*-EHA) 1, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63$  W,  $T = 40$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	166900	398900	2,39			
1	10	144600	264200	1,83	0,2	0,000046	
2	20	94600	181700	1,92	0,8	0,000229	
3	30	80400	140000	1,74	1,1	0,000322	
4	45	80500	130800	1,63	1,1	0,000322	
5	60	80400	116400	1,45	1,1	0,000322	
6	120	55600	76500	1,38	2,0	0,000600	
7	180	44500	59900	1,33	2,8	0,000824	79

MW 122: P(MMA-*co*-EHA) 2, OH-TEMPO,  $P_{US} = 63$  W,  $T = 40$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	228200	417600	1,83			
1	10	129400	243900	1,88	0,8	0,000167	
2	20	113100	200800	1,77	1,0	0,000223	
3	30	113500	177800	1,57	1,0	0,000221	
4	45	88300	138600	1,57	1,6	0,000347	
5	60	76800	117000	1,52	2,0	0,000432	
6	120	55100	76000	1,38	3,1	0,000688	
7	180	44500	60700	1,36	4,1	0,000905	83

MW 364: P(MMA-*co*-BuA) 1 (10 g/L), Jod (1 g/L),  $P_{US} = 63$  W,  $T = 30$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$x_t$ [mol/L]	Abs. (498 nm)	V
0	0	166900	398900	2,39		0,423	
2	10	99300			0,000038	0,403	0,51
3	30	64700			0,000091	0,375	0,50
4	60	51100			0,000133	0,357	0,47
5	120	42800			0,000171	0,336	0,48
6	180	42300			0,000173	0,333	0,49

Abbau von P(MMA-*co*-AN)MW 130: P(MMA-*co*-AN), OH-TEMPO, DMF,  $P_{US} = 63$  W,  $T = 50$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	168500	219000	1,60			
1	10	123900	182900	1,76	0,4	0,000107	
2	20	128400	161800	1,50	0,3	0,000093	
3	30	103300	138300	1,58	0,6	0,000187	
4	45	85900	114900	1,57	1,0	0,000285	
5	60	74500	98000	1,54	1,3	0,000374	
6	120	58000	67400	1,35	1,9	0,000565	
7	180	44000	51200	1,35	2,8	0,000840	77

MW 365: P(MMA-*co*-AN) (10 g/L), Jod (1 g/L),  $P_{US} = 63$  W,  $T = 30$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$x_t$ [mol/L]	Abs. (498 nm)	V
0	0	168500	219000	1,60		0,418	
3	30	88900			0,000033	0,401	0,48
4	60	42600			0,000156	0,344	0,45
5	120	33100			0,000223	0,3	0,50
6	180	30500			0,000249	0,294	0,47

### Abbau von PVC

MW 153: PVC, OH-TEMPO, THF,  $P_{US} = 63$  W,  $T = 35$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	114300	208700	1,82			
1	10	112600	198700	1,77	0,06572	0,000027	
2	20	113600	191000	1,68	0,05634	0,000023	
3	30	99900	181800	1,82	0,2012	0,000084	
4	45	98800	171100	1,73	0,21457	0,000089	
5	60	92700	165100	1,78	0,2945	0,000123	
6	120	101200	157500	1,56	0,18577	0,000077	
7	180	89500	140500	1,57	0,34078	0,000142	42

MW 163: PVC, OH-TEMPO, DMF,  $P_{US} = 63$  W,  $T = 50$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	$x_t$ [mol/L]	X [%]
0	0	114300	208700	1,82			
1	15	102500	172600	1,68	0,17073	0,000071	
2	30	96800	156900	1,62	0,23967	0,000100	
3	60	92100	138500	1,50	0,30293	0,000126	
4	120	69300	107900	1,56	0,7316	0,000305	
5	180	69700	98200	1,41	0,72166	0,000301	11

### Abbau von P(S-*co*-NEMI)

MW 145: IS240, OH-TEMPO, THF,  $P_{US} = 63$  W,  $T = 30$  °C

	Zeit [min]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	$N_b$	
0	0	85400	881100	10,31		
1	10	73000	391100	5,35	0,2	
2	20	80100	292300	3,65	0,1	
3	30	63900	225900	3,53	0,3	
4	45	52500	171200	3,26	0,6	
5	60	51200	143900	2,81	0,7	
6	120	44600	90400	2,03	0,9	
7	180	39200	69400	1,77	1,2	

### Kapitel 4.1.3: Synthese der Blockcopolymere

[MI] = 0,006 mol/L, [DCP] = 0,0015 mol/L, S:Anisol 50:50 mol%, T = 125 °C

Styrolpolymerisation mit PMMA-*N*-Oxylen

MW 135: MI = MW 123.7

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0		37200	48800	1,31			
1	30	20,4	64400	118700	1,84	84200	150600	1,79
2	60	26,5	74700	140100	1,88	81700	160600	1,97
3	105	33,7	82400	157700	1,91	93300	176500	1,89
4	135	40,8	85400	167100	1,96	100600	185500	1,84
5	165	44,8	89400	176500	1,97	104000	193600	1,86

MW 137: MI = MW 131.6

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	40300	52700	1,31			
1	30	16,7	65300	113500	1,74	76000	141200	1,86
2	60	26,8	74700	137900	1,85	82000	158800	1,94
3	90	34,2	82300	154400	1,88	92700	174300	1,88
4	120	39,5	89700	169200	1,89	96000	186400	1,94
5	150	44,1	95200	180100	1,89	97900	195500	2,00

MW 139: MI = MW 134

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	35900	47300	1,32			
1	30	12,6	59100	97800	1,66	61600	118400	1,92
2	60	21,9	67200	117700	1,75	73100	135900	1,86
3	90	28,4	73900	129800	1,76	78800	146600	1,86
4	120	33,6	78500	140800	1,79	83100	157400	1,89
5	150	38,2	77600	146800	1,89	86400	163900	1,90

MW 206: MI = MW 196.5

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	42400	58900	1,38			
1	15	8,5	51700	87900	1,70	73800	134800	1,83
2	50	19,7	65500	118700	1,81	74500	145500	1,95
3	90	28,7	70200	135100	1,93	73300	159000	2,17
4	135	37,7	75500	150000	1,99	77000	169300	2,20
5	180	43,7	79900	157100	1,97	78800	174500	2,21



MW 207: MI = MW 196.5; ohne DCP

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	42400	58900	1,38			
1	15	7,5	51400	84800	1,65	70200	138200	1,97
2	50	17,0	62600	120800	1,93	75400	156300	2,07
3	90	25,5	73900	142600	1,93	81500	171500	2,10
4	135	32,0	76000	155600	2,05	84000	184500	2,20
5	180	36,1	78100	165100	2,11	83800	192200	2,29

MW 136: MI = MW 126.5

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	36600	49600	1,35			
1	30	17,8	61900	117600	1,90	88400	152300	1,72
2	60	26,3	70100	136400	1,95	85200	163000	1,91
3	105	33,7	80700	158800	1,97	79900	176700	2,21
4	135	38,6	83300	167200	2,01	102000	188800	1,85
5	165	42,3	78600	171400	2,18	104300	196300	1,88

MW 221: MI = MW 214.2

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	42800	61200	1,43			
1	10	8,1	53800	96100	1,78	63200	132300	2,09
2	45	20,5	70100	133000	1,90	75300	157500	2,09
3	90	35,3	74400	146500	1,97	78300	161600	2,06
4	135	43,5	72600	153900	2,12	76400	172300	2,26
5	180	49,8	78100	159400	2,04	70600	172700	2,45

MW 242: MI = MW 236

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	37700	55800	1,48			
1	10	5,9	45800	90100	1,97	62800	151800	2,42
2	45	19,1	55300	122400	2,21	61300	152600	2,49
3	90	29,7	60500	143900	2,38	71100	169000	2,38
4	135	38,4	68800	155900	2,27	70700	173900	2,46
5	180	44,6	72900	164300	2,25	70300	182900	2,60

MW 199: MI = MW 192.5

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	47700	67200	1,41			
1	15	2,7	48900	76600	1,57	58600	115900	1,98
2	50	13,0	59300	105100	1,77	69500	136700	1,97
3	90	24,7	70300	131600	1,87	79900	156200	1,95
4	135	32,9	73800	145300	1,97	83400	168200	2,02
5	180	36,2	72500	147000	2,03	78200	167700	2,15

MW 202: MI = MW 193.5

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0		38900	55900	1,44			
1	15	7,3	50600	79900	1,58	62200	122300	1,96
2	50	19,1	64500	115600	1,79	74200	144200	1,94
3	70	23,5	65800	124300	1,89	70700	147400	2,08
4	105	30,5	71500	137900	1,93	73700	158600	2,15
5	150	38,4	76800	147800	1,92	74700	165700	2,22

MW 203: MI = MW 193.5; ohne DCP

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0		38900	55900	1,44			
1	15	5,7	49600	78000	1,57	66900	128700	1,92
2	50	18,4	59400	113200	1,90	73100	149600	2,05
3	70	19,6	65200	128100	1,97	79000	159900	2,02
4	105	25,0	70700	140500	1,99	79500	167600	2,11
5	150	29,0	76100	149900	1,97	77200	175200	2,27

MW 125: MI = MW 111.7

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	46600	65200	1,40			
1	30	17,1	60700	102400	1,69	71700	123900	1,73
2	60	26,8	67000	118200	1,76	72300	135500	1,87
3	90	33,6	66700	131200	1,97	76500	149000	1,95
4	120	40,7	75600	142300	1,88	64800	154100	2,38
5	150	46,1	77600	145500	1,87	77300	160600	2,08

MW 144: MI = MW 138.1

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	38500	52200	1,35			
1	30	13,1	58656	113164	1,93	95545	153972	1,61
2	70	24,2	69602	141203	2,03	97254	173725	1,79
3	110	30,9	81751	162494	1,99	88230	184512	2,09
4	150	35,8	85825	173710	2,02	82208	194720	2,37
5	190	39,9	87892	184975	2,10	111842	209911	1,88
6	230	42,0	90795	190849	2,10	114023	218064	1,91

MW 222: MI = MW 214; ohne DCP

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	42800	61200	1,43			
1	10	8,2	53800	98300	1,83	73700	140800	1,91
2	45	25,8	63100	124700	1,98	67800	146800	2,16
3	90	31,7	74900	154700	2,06	76900	177700	2,31
4	135	38,2	83200	172700	2,07	88700	193300	2,18
5	180	42,7	82800	182400	2,20	87300	203000	2,32

MW 233: MI = MW 216.2

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	40300					
1	17	10,7	55400	98500	1,78	63600	126900	1,99
2	50	24,2	65500	118100	1,80	65200	136100	2,09
3	90	35	66200	126100	1,90	69200	144200	2,08
4	135	43,4	70600	135500	1,92	66100	148300	2,24
5	180	48,8	74500	142000	1,90	68500	153300	2,24

MW 232: MI = MW 216; ohne DCP

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	40300					
1	17	10,3	55000	99700	1,81	72200	135600	1,88
2	50	22,6	63700	120900	1,90	72300	144900	2,01
3	90	32,2	73300	140200	1,91	73400	158400	2,16
4	135	38,5	74100	153700	2,01	74900	173100	2,31
5	180	42,9	77300	156000	2,02	76000	174400	2,30

MW 223: MI = MW 215.2

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	43300					
1	10	8,8	43300	62200	1,44	37700	58600	1,56
2	45	23,5	57000	95500	1,67	62400	125800	2,02
3	90	35,7	68500	126800	1,85	68900	142200	2,06
4	135	44,3	81400	145600	1,79	73300	155700	2,12
5	180	49,8	70800	148300	2,09	80900	170500	2,11

MW 224: MI = MW 215.2; ohne DCP

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	43300					
1	10	7,2	43300	62200	1,44	37700	58600	1,56
2	45	21,7	59800	102800	1,72	65700	134500	2,05
3	90	32,1	70800	129400	1,83	75100	152500	2,03
4	135	38,6	68600	145600	2,12	75800	171100	2,26
5	180	42,9	73100	164300	2,25	81100	188100	2,32

MW 204: MI = MW 194.5; Massopolymerisation, ohne DCP

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	41800	57100	1,37			
1	15	11,6	59800	122100	2,04	98400	190600	1,94
2	60	24,6	83500	205600	2,46	118500	262300	2,21
3	105	35,3	97000	255300	2,63	137600	310500	2,26
4	150	47,5	113400	296400	2,61	144800	347800	2,40

MW 205: MI = MW 195.5; ohne DCP

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	41000	54000	1,32			
1	15	3,1	43400	56900	1,31	45700	98100	2,15
2	60	17,8	57100	102300	1,79	65300	133100	2,04
3	105	18,2	63600	117300	1,85	70600	149000	2,11
4	150	20,0	63700	120700	1,89	67800	150400	2,22

Styrolpolymerisation mit PBuMA-*N*-Oxylen

MW 127: MI = MW 116.7

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	37800	49000	1,30			
1	30	14,1	58300	106200	1,82	81500	135700	1,66
2	60	23,7	67900	124600	1,83	81800	146000	1,78
3	90	31,2	75500	137000	1,82	77200	151400	1,96
4	120	37,1	76900	146900	1,91	84400	161500	1,91
5	150	42,3	77700	152300	1,96	91200	168100	1,84

MW 128: MI = MW 117.7

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	39500	51600	1,31			
1	30	3,7	65400	113700	1,74	73600	143800	1,95
2	60	25,3	73600	130500	1,77	70600	150100	2,13
3	90	32,7	78600	150700	1,92	79700	158400	1,99
4	120	39,6	84100	153200	1,82	83800	167400	2,00
5	150	44,0	85900	164000	1,91	84600	172000	2,03

MW 129: MI = MW 118.7

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	36300	49400	1,36			
1	30	13,2	64200	111900	1,74	76600	136100	1,78
2	60	23,9	69600	127900	1,84	79800	146000	1,83
3	90	31,5	76000	136700	1,80	70700	151300	2,14
4	120	36,9	77200	142900	1,85	75100	152100	2,02
5	150	42,0	74200	143900	1,94	81300	156200	1,92
6	180	46,0	80800	151100	1,87	76600	159600	2,08

MW 225: MI = MW 218.2

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	43100	64200	1,49			
1	10	4,4	44900	63900	1,42	41500	76800	1,85
2	45	19,0	49000	72200	1,47	44500	77100	1,73
3	90	31,4	59200	98100	1,66	55000	110400	2,01
4	135	39,7	57700	113000	1,96	59100	125300	2,12
5	180	45,8	72000	131800	1,83	59500	134100	2,25

MW 226: MI = MW 218.2; ohne DCP

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	43100	64200	1,49			
1	10	3,5	44900	63900	1,42	41500	76800	1,85
2	45	16,2	48100	70400	1,46	42000	79500	1,89
3	90	27,9	56400	99800	1,77	56300	116700	2,07
4	135	34,1	59300	117800	1,99	61100	132000	2,16
5	180	38,4	67700	132300	1,95	61200	142200	2,32

MW 240: MI = MW 235

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	35200	56100	1,59			
1	10	4,8	45600	94300	2,07	65900	141800	2,15
2	45	17,1	60300	126600	2,10	66200	146800	2,22
3	90	28,6	66000	143500	2,17	68700	158800	2,31
4	135	37,2	71700	155900	2,17	68700	167100	2,43
5	180	43,4	72900	165500	2,27	71500	175600	2,46

MW 241: MI = MW 238

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	40800	65300	1,60			
1	10	6,2	48400	92400	1,91	60000	140400	2,34
2	45	17,6	61500	122700	2,00	61000	145000	2,38
3	90	28,8	69100	144700	2,09	67400	162600	2,41
4	135	37,5	66900	150400	2,25	69200	167100	2,42
5	180	44,1	82200	160300	1,95	65300	175400	2,68

Styrolpolymerisation mit P(MMA-*co*-BuA)-, P(MMA-*co*-EHA), P(MMA-*co*-AN)-*N*-Oxlen

MW 140: MI = MW 119.7

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	66800	78600	1,30			
1	30	/	95942	122431	1,28	62344	132356	2,12
2	70	4,5	99149	143355	1,45	73959	158904	2,15
3	110	10,5	101082	155297	1,54	72768	170238	2,34
4	150	18,0	95838	161541	1,69	77641	179015	2,31

MW 141: MI = MW 120.7

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	74100	87100	1,17			
1	30	/	104974	137135	1,31	53276	143953	2,70
2	70	12,4	100340	151998	1,51	89399	172366	1,93
3	110	18,6	106981	166778	1,56	66097	177417	2,68
4	150	24,7	111879	172762	1,54	69569	189150	2,72

MW 132: MI = MW 121.7

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	44500	59900	1,33			
1	30	6,8	54200	79900	1,47	55600	99800	1,79
2	60	15,6	66800	104300	1,56	56100	118900	2,12
3	90	23,6	65600	116700	1,78	77500	134600	1,74
4	125	30,3	79300	130700	1,65	72800	142600	1,96
5	150	34,4	72500	134700	1,86	82700	148900	1,80

MW 133: MI = MW 122.7

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	44500	60700	1,36			
1	30	8,9	52900	80500	1,52	56600	99300	1,75
2	60	16,6	66500	104500	1,57	67500	118500	1,76
3	90	23,8	67800	114800	1,69	72500	129900	1,79
4	125	30,7	75900	127800	1,68	57900	136800	2,36
	150	35,0	75300	134000	1,78	81600	148000	1,81

MW 149: MI = MW 130

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	44000	51200	1,35			
1	30	10,6	53200	93600	1,76	67800	128800	1,90
2	60	21,7	60100	108100	1,80	73000	142100	1,95
3	90	24,9	59700	121300	2,03	80900	155500	1,92
4	121	31,7	60200	129700	2,16	79600	159700	2,01
5	150	32,4	68700	145700	2,12	84200	172800	2,05

Styrolpolymerisation mit PVC-*N*-Oxyl

MW 201: MI = MW 163.5; Massepolymerisation, ohne DCP

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol] (RI)	M <sub>w</sub> [g/mol] (RI)	PD (RI)	M <sub>n</sub> [g/mol] (UV)	M <sub>w</sub> [g/mol] (UV)	PD (UV)
0	0	0	69700	98200	1,41			
1	90	30,0	68400	188300	2,75	68400	227300	3,32

## Kapitel 4.2: Copolymerisation von Donor-Acceptor-Systemen mit Ultraschall in Lösung

[M]<sub>ges.</sub> = 4 mol/L, M1:M2 50:50 mol%,  $P_{US}$  = 49 W; Lösungsmittel: Dioxan

MW 250: S/MSA

	Zeit [min]	Umsatz [%]
1	5	1,9
2	12	4,8
3	20	7,3
4	27	9,0
5	40	12,7
6	60	19,1

MW 252: S/MSA, ohne Ultraschall

	Zeit [min]	Umsatz [%]
5	20	0,3
6	40	3,5
1	60	10,3
2	140	29,4
3	180	39,1

MW 261: S/ISA, ohne Ultraschall

	Zeit [min]	Umsatz [%]	
1	50	2,3	
2	65	3,6	
3	90	6,4	
4	121	8,2	

MW 262: S/ISA

	Zeit [min]	Umsatz [%]	
1	5	0,8	
2	15	2,1	
3	25	3,2	
4	35	4,8	
5	45	6,5	
6	60	9,2	
7	80	13,3	

MW 268: S/CSA

kein Produkt

MW 260: S/CSA, ohne Ultraschall

kein Produkt

MW 249: S/NPI

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	
1	5	5,8	435900	1235200	2,83	
2	15	14,4	419200	969000	2,31	
3	22	20,3	345400	820500	2,38	
4	27	28,3	328100	735900	2,24	

MW 251: S/NPI, ohne Ultraschall

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	
1	60	0				
2	140	0				
3	180	0				
5	210	0,8				
6	255	0,8				
7	300	1,3				
4	378	26,0	358300	715400	2,00	

MW 253: S/NEMI, ohne Ultraschall

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	
5	10	0,2				
6	20	0,2				
7	30	0,8				
8	45	3,4	416800	889700	2,13	
1	60	27,9	420500	662300	1,57	
2	140	43,3	421600	906500	2,15	
3	180	54,2	430700	942800	2,19	
4	240	/				



## MW 255: S/NEMI

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	
1	2	1,7	268600	549500	2,05	
2	6	5,1	270400	557800	2,06	
3	9	7,2	369000	1018700	2,76	
4	12	9,4	362900	982200	2,71	
5	16	12,2	346500	906500	2,62	
6	20	15,2	371100	909600	2,45	

## MW 254: S/NBzMI

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	
1	5	3,8	351700	918500	2,61	
2	10	6,2	371000	920300	2,48	
3	18	9,5	362600	833200	2,30	
4	19	10,0	378100	846100	2,24	

## MW 257: S/NBzMI, ohne Ultraschall

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	
1	30					
2	70	13,8	435200	903500	2,08	
3	90	28,0	424100	873200	2,06	
4	105	38,6	403800	837100	2,07	

## MW 259: Ace/NPI, ohne Ultraschall

	Zeit [min]	Umsatz [%]	
1	45	2,5	
2	65	2,8	
3	90	3,0	
4	121	3,4	

## MW 264: Ace/NPI

	Zeit [min]	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	
1	5	3,1				
2	10	3,0	5600	16500	2,98	
3	16	3,0				
4	27	3,1				
5	45	3,0	5700	15300	2,69	
6	75	3,1				

## MW 281: S/NPI, Lösungsmittel: DMSO

	Zeit [min]	Umsatz [%]	
3	18	2,12	
4	40	7,42	
5	60	12,76	

## MW 268: IP/NPI

	Zeit [min]	Umsatz [%]	
1	3	0,9	
2	7	0,8	
3	15	0,9	
4	25	2,3	
5	40	1,9	
6	60	0,8	
7	80	1,3	

MW 258: DMB/NPI                      kein Produkt

MW 267: DMB/NPI, ohne Ultraschall   kein Produkt

### Kapitel 4.3: Ultraschall initiierte Emulsionspolymerisation

$M_{ges.} = 10 \text{ ma.-%}$ ,  $SDS = 1 \text{ ma.-%}$ ,  $P_{US} = 22 \text{ W}$ ;  $T = 80 \text{ °C}$ ;  $t = 20 \text{ min}$

#### Homopolymerisationen

MW	Monomer	Umsatz [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD
288	BuA	85,4	980000	2866400	2,92
288a	S	10,3	1287100	3302300	2,57
288b	MMA	8,1	978300	2054500	2,10
313	EHA	77,3	316400	1113300	3,52
314	EOEA	58,5	230800	1459900	6,32
321	iBoA	12,9	409100	1049700	2,57

#### MMA/BuA

MW	M1/M2	Umsatz [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD
331	70/30	21,0	1386650	2570965	1.85
290	50/50	23,3	1042810	1941058	1.86
332	30/70	24,5	739146	1455077	1.97
334	20/80	33,4	774061	1632892	2.11
335	10/90	66,2	858378	2420801	2.82

#### MMA/BuA, $t = 30 \text{ min}$

MW	M1/M2	Umsatz [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD
302	90/10	24,3	1612849	3065903	1.90
303	70/30	32,4	1709765	2941114	1.72
297	50/50	30,2	1131811	1994035	1.76
304	30/70	34,6	1509900	2763200	1,83
310	20/80	51,9	970262	2647932	2.73
305	10/90	66,5	536930	3245102	6.04

#### S/BuA; 50/50 mol%

MW	SDS [ma.-%]	Umsatz [%]	
289	1	35,3	
306	2	39,7	
307	4	30,1	

#### S/BuA

MW	M1/M2	Umsatz [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD
298	90/10	13,1	1060711	2708553	2.55
299	70/30	27,5	1539030	3294840	2.14
289	50/50	35,3	1619785	3616195	2.23
300	30/70	38,9	1534700	3047956	1.99
301	10/90	59,3	1025994	2795828	2.72

## S/EHA

MW	M1/M2	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD
327	70/30	12,0	966199	2644017	2.74
316	50/50	6,0	1341909	3688095	2.75
329	30/70	2,6	856146	1586907	1.85
336	10/90	9,8	496598	958533	1.93

## S/EOEA

MW	M1/M2	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD
318	70/30	11,4	1137929	3535345	3.11
319	50/50	12,9	855499	2816353	3.29
320	30/70	16,2	749358	2279448	3.04
333	10/90	25,3	438142	855757	1.95

## S/iBoA

MW	M1/M2	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD
322	70/30	1,0	195052	541660	2.78
323	50/50	0,9	185521	409260	2.21
324	30/70	1,7	372313	787598	2.12
337	10/90	0,5	139690	299317	2.14

## MMA/EHA

MW	M1/M2	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD
341	50/50	16,8	586222	1122804	1.92
342	30/70	20,5	282589	609671	2.16
338	10/90	39,5	283584	721944	2.55

## MMA/EOEA

MW	M1/M2	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD
339	10/90	22,6	204149	534822	2.62

## MMA/iBoA

MW	M1/M2	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD
340	10/90	0,9	187200	388500	2,08

## BuA/iBoA

MW	M1/M2	Umsatz [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD
348	90/10	69,5	872193	2020980	2.32
347	70/30	42,4	445905	1612198	3.62
325	50/50	23,3	720081	1350253	1.88
351	30/70	21,8	523253	1271583	2.43
350	10/90	18,8	382640	959129	2.51

